

0-782940

На правах рукописи



Скородумов Владимир Федорович

Термодинамический анализ плавления и стеклования полимеров
при высоких давлениях


02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва – 2010

782940

На правах рукописи



Скородумов Владимир Федорович

Термодинамический анализ плавления и стеклования полимеров
при высоких давлениях

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000726926

Москва – 2010

Работа выполнена на кафедре физики Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный текстильный университет имени А.Н. Косыгина».

Научный консультант: доктор химических наук
профессор Шаблыгин М.В.

Официальные оппоненты: доктор химических наук
профессор Палков В.С.,
доктор физико-математических наук
профессор Шевелев В.В.,
доктор физико-математических наук
с.н.с. Товбин Ю.К.

Ведущая организация: ОАО «НПО Стеклопластик»

Защита состоится «10» июня 2010 г. в 11 час. на заседании диссертационного совета Д 002.250.02 при ИНЭОС им. А.Н.Несмеянова РАН по адресу 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНЭОС РАН

Автореферат разослан « » 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н., с.н.с.



Рабкина А.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Термодинамика плавления и стеклования полимеров при высоких давлениях, и в первую очередь зависимость температуры плавления и стеклования от давления, являются предметом исследования многих ученых во всем мире. Такой интерес к указанной проблеме объясняется многими причинами.

Во-первых, применение высокого давления позволяет лучше понять природу плавления и стеклования полимеров, роль межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий, колебаний и других факторов в этих процессах.

Во-вторых, температуры плавления и стеклования полимеров являются фундаментальными характеристиками полимерных материалов, определяющими условия их эксплуатации. В случае волокон и силовых полимерных конструкций температуры плавления и стеклования определяют верхний температурный предел их эксплуатации - теплостойкость, а в случае изделий из эластомеров температуры кристаллизации и стеклования определяют нижний температурный предел их эксплуатации - морозостойкость.

В-третьих, термодинамический анализ плавления и стеклования полимеров позволяет решить важнейшую проблему формирования любых полимеров. Действительно, максимальной температурой любого процесса формирования является температура разложения полимера. При этом температура формирования определяется давлением переработки и диссипацией механической энергии и не должна превышать температуру разложения. Знание термодинамических параметров плавления и стеклования полимеров позволяет не перейти температуру их разложения и определить температурные пределы формирования, что особенно важно для трудно перерабатываемых термостойких полимеров.

В-четвертых, другой важнейшей проблемой в процессах формирования полимеров является максимальная реализация их свойств. Такая возмож-

ность имеется в твердофазных процессах за счет упорядочивания структуры полимеров при проведении процесса вдоль линии перехода в расплав. В этом случае возможно повышение характеристик полимеров на порядок.

Поэтому исследование термодинамики плавления и стеклования полимеров под давлением является актуальной проблемой.

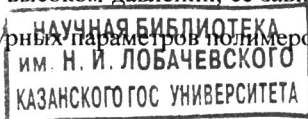
Цель диссертационной работы. Целью диссертационной работы являлось построение единой статистико-термодинамической теории плавления и стеклования полимеров при высоком давлении на основе решеточной модели и анализ влияния колебаний на свойства полимеров в расплаве и кристаллическом состоянии.

Вытекающие из общей цели конкретные задачи состояли в следующем:

- анализ решеточной модели с вакантными узлами и различных аппроксимаций для расчета числа конфигураций полимерной системы на ее основе;
- оценка на модели несжимаемой решетки с вакансиями термодинамических функций расплава и кристалла, учитывающих внутри- и межмолекулярные взаимодействия;
- анализ на модели несжимаемой решетки с вакансиями термодинамики плавления и стеклования полимеров при высоких давлениях;
- определение пределов применимости гармонической аппроксимации, оценка термодинамических функций полимеров в кристаллическом состоянии и расплаве;
- анализ влияния колебаний на pVT -свойства полимеров в кристаллическом состоянии и расплаве;
- анализ влияния техники эксперимента и метода исследования на термодинамику плавления и стеклования полимеров.

Научная новизна. В работе впервые:

- предложена молекулярная теория, позволяющая определить точку плавления полимеров при атмосферном и высоком давлении, ее зависимость от молекулярной массы и других структурных параметров полимеров;



- разработан метод прогнозирования температуры плавления полимеров в зависимости от давления, молекулярной массы и других параметров;
- показано, что параметры модели, полученные из экспериментальных данных по точке плавления при атмосферном давлении, можно использовать для прогнозирования линии плавления при высоком давлении;
- установлено существенное влияние межмолекулярных взаимодействий на термодинамику плавления полимеров и показано, что при атмосферном давлении межмолекулярный вклад в энтальпию и энтропию плавления сопоставим по величине с внутримолекулярным вкладом;
- теоретически установлена и экспериментально подтверждена закономерность отношения температуры стеклования к температуре плавления полимеров при атмосферном давлении; установлено, что с увеличением молекулярной массы это отношение уменьшается;
- теоретически установлено и экспериментально доказано увеличение разности температур плавления и стеклования полимеров с увеличением давления;
- определены условия применения аппроксимации «гармонический осциллятор» для оценки термодинамических функций полимера в конденсированном состоянии; установлена высокая степень корреляции теоретических и экспериментальных pVT -свойств полимеров;
- заложены основы единого подхода к описанию воздействия высокого давления на термодинамику плавления и стеклования полимеров.

Практическая значимость. Полученные теоретические результаты позволяют прогнозировать эксплуатационные свойства существующих полимеров и дают возможность создавать новые термо- и термостойкие полимеры и композиты с высокими механическими свойствами.

Основные положения, выносимые на защиту.

1) Статистико-термодинамическая теория плавления полимеров при воздействии высокого давления на основе решеточной модели с вакантными узлами.

2) Метод расчета зависимости между температурой плавления и стеклования полимеров в случае воздействия высокого давления.

3) Статистико-термодинамическая ячейечная модель с вакантными узлами «гармонический осциллятор» полимерного расплава и кристалла.

4) Теория расчетов термодинамических функций и pVT -свойств полимерного расплава и кристалла в рамках модели «гармонический осциллятор».

Личный вклад автора. Все теоретические исследования, часть упомянутых в работе экспериментальных исследований, а также обработка и анализ литературных данных выполнены автором или при его непосредственном участии.

Апробация работы. Результаты работы неоднократно докладывались и обсуждались на ежегодных научных конференциях НИФХИ им. Л.Я.Карпова, 3 Всесоюзных конференциях, 3 Всероссийских конференциях и 16 Международных конференциях.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 48 печатных работ, из них 14 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, 1 патент, остальные 34 работы – статьи в различных сборниках и тезисы перечисленных выше научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав и заключения. Работа изложена на 419 страницах, в число которых входит 122 рисунка, 7 таблиц и список литературы из 159 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлен краткий обзор теоретических и экспериментальных исследований по влиянию высокого давления на термодинамику плавления и стеклования полимеров, обоснована актуальность темы исследований, определены основные задачи и цели работы, дан краткий обзор содержания диссертации.

В первой главе детально рассмотрены решеточная модель, основанная

на решетке Мейера, и наиболее распространенные аппроксимации, использующие эту модель: аппроксимации Флори и Хаггинса, улучшенная аппроксимация Хаггинса и аппроксимация Гуггенгейма.

В аппроксимации Флори и Хаггинса средняя концентрация сегментов макромолекул в ячейках, смежных с ячейками, не занятыми полимерным раствором, равна *объемной доле занятых узлов* $v_x = xn_x / (xn_x + n_1)$, где n_x — число макромолекул, каждая из которых состоит из x звеньев; n_1 — число молекул низкомолекулярного растворителя, каждая из которых занимает одну ячейку решетки. Флори, считая координационное число решетки z_c очень большим, положил $z_c / (z_c - 1) \cong 1$. В отличие от Флори Хаггинс считал координационное число решетки конечным и получил следующее выражение для числа конфигураций

$$W_{H1} = \frac{1}{2^{n_x}} \left(\frac{z_c}{z_c - 1} \right)^{n_x} \left(\frac{z_c - 1}{e} \right)^{(x-1)n_x} \frac{(xn_x + n_1)^{n_1 + n_x}}{n_1^{n_1} n_x^{n_x}}. \quad (1)$$

Если допустить, что $z_c / (z_c - 1) \cong 1$, то выражение (1) переходит в выражение, полученное Флори. Таким образом, в этом случае аппроксимация Хаггинса принципиально не отличается от аппроксимации Флори. Однако в случае малого координационного числа решетки принятое Флори допущение может существенно повлиять на величину числа конфигураций системы.

В улучшенной аппроксимации Хаггинса, с помощью более тонкого метода расчета, *в неявном виде* использующего *поверхностную долю занятых узлов* $s_x = ((z_c - 2)x + 2)n_x / (((z_c - 2)x + 2)n_x + z_c n_1)$, получено выражение для числа конфигураций, которое можно записать в виде

$$W_{H12} = \frac{z_c^{xn_x} (z_c - 1)^{(x-2)n_x} (xn_x + n_1)! (((z_c - 2)x + 2)n_x + z_c n_1) / 2!}{2^{xn_x} n_x! n_1! (z_c (xn_x + n_1) / 2)!}, \quad (2)$$

которое существенно отличается от выражения (1).

Гуггенгейм, рассматривая кинетику двух процессов: а) испарение макромолекулы и одновременное замещение ее в растворе x молекулами растворителя из газовой фазы; б) испарение непрерывной цепочки x молекул рас-

творителя и одновременное замещение их макромолекулой из газовой фазы, в результате получил следующее выражение для числа конфигураций

$$W_G = \frac{((qn_x + n_1)!)^{x-1} \rho^{n_x}}{n_x! n_1! ((xn_x + n_1)!)^{q-1}}, \quad (3)$$

где $q = z_c - 2 + 2/x$ - среднее число межмолекулярных контактов, в расчете на сегмент цепи; ρ - число различных конформаций макромолекулы, когда один из ее сегментов фиксирован. В случае абсолютно гибкой макромолекулы $\rho = z_c(z_c - 1)^{x-2}/\sigma$ (σ - показатель симметрии молекулы). В главе 1 показано, что выражения (2) и (3) идентичны, и что последовательное применение поверхностной доли занятых узлов также позволяет получить эти выражения.

Анализ показал, что в улучшенной аппроксимации Хаггинса и аппроксимации Гуггенгейма используется одно и то же выражение для вероятности того, что два смежных узла заняты сегментами одной и той же макромолекулы, что и приводит, в конечном счете, к одинаковой величине числа конфигураций. Таким образом, логично рассматривать не аппроксимацию Флори-Хаггинса, как это делается в литературе, а две аппроксимации - Флори-Хаггинса (далее аппроксимация ФХ) и Хаггинса-Гуггенгейма (далее аппроксимация ХГ), причем формально аппроксимация ФХ является частным случаем аппроксимации ХГ в случае $z_c \rightarrow \infty$.

Заметим, что статистическая сумма в расчете на одно звено бесконечно длинной цепи, упакованной на плоской решетке без вакантных узлов, в случае $z_c = 3$ согласно аппроксимации ХГ равна $Q_1 = 2/\sqrt{3} > 1$, согласно аппроксимации ФХ она равна $Q_1 = 2/e < 1$. Это указывает на невозможность укладки цепи на решетке согласно аппроксимации ФХ, что противоречит действительности, и допускает такую возможность согласно аппроксимации ХГ. В связи с изложенным, во всех дальнейших расчетах для учета числа конфигураций полимерного расплава используется аппроксимация ХГ.

Для учета различных конформаций цепи выбрана двухуровневая пово-

роттно-изомерная модель, согласно которой имеется только одна потенциальная яма с энергией ϵ_1 и $z_v - 2$ потенциальных ям с энергией $\epsilon_2 > \epsilon_1$, z_v – валентность скелетных атомов цепи.

Во второй главе рассмотрена модель полимерного расплава, являющаяся уточнением решеточной модели расплава теории Гиббса-ДиМарцио (далее теория ГД) на случай произвольного координационного числа решетки; произведено уточнение ряда ошибочных уравнений указанной модели; получены выражения для термодинамических функций расплава в приведенных (безразмерных) переменных. При анализе полагается, что объем ячейки v_L в расплаве постоянен, так что объем расплава равен

$$V_L = v_L (x n_x + n_0).$$

Для обобщения анализа введены безразмерные приведенные переменные: $\bar{n}_0 = n_0 / x n_x$ – приведенная величина вакантных ячеек; $\bar{T} = kT / \Delta\epsilon$ – приведенная температура ($\Delta\epsilon = \epsilon_2 - \epsilon_1$ – энергия перехода связи из *транс*-состояния в *гауси*-состояние); $\bar{p} = p v_L / \Delta\epsilon$ – приведенное давление; $\bar{E} = E_h / \Delta\epsilon$ – приведенная межмолекулярная энергия ($E_h = z_c \epsilon^* / 2$ – энергия образования дырки, $-\epsilon^*$ – межмолекулярная энергия взаимодействия между двумя ближайшими сегментами, $\epsilon^* > 0$). В этих переменных методами статистической термодинамики получены выражения для приведенной энтальпии расплава

$$H_L = \frac{H_L}{x n_x \Delta\epsilon} = \frac{x-3}{x} \left(f + \frac{\epsilon_1}{\Delta\epsilon} \right) + \bar{E} s_x \bar{n}_0 + \bar{p} (1 + \bar{n}_0),$$

приведенной энтропии расплава

$$\begin{aligned} \bar{S}_L = \frac{S_L}{k x n_x} = & -\bar{n}_0 \ln s_0 + \frac{z_c - 2}{2} (1 + \bar{n}_0) \ln \frac{v_0}{s_0} + \frac{1}{x} \ln \frac{((z_c - 2)x + 2)(z_c - 1)}{2 s_x} + \\ & + \frac{x-3}{x} \left(\frac{f}{\bar{T}} + \ln(1 + (z_v - 2) \exp(-1/\bar{T})) \right), \end{aligned}$$

приведенной энергии Гиббса расплава

$$\bar{G}_L = \frac{G_L}{x n_x \Delta\epsilon} = \frac{(x-3)}{x} \frac{\epsilon_1}{\Delta\epsilon} + \bar{E} s_x \bar{n}_0 + \bar{p} (1 + \bar{n}_0) -$$

$$-\tilde{T} \left(-\tilde{n}_0 \ln s_0 + \frac{z_c - 2}{2} (1 + \tilde{n}_0) \ln \frac{v_0}{s_0} + \frac{1}{x} \ln \frac{((z_c - 2)x + 2)(z_c - 1)}{2s_x} + \right. \\ \left. + \frac{x - 3}{x} \ln(1 + (z_v - 2)\exp(-1/\tilde{T})) \right),$$

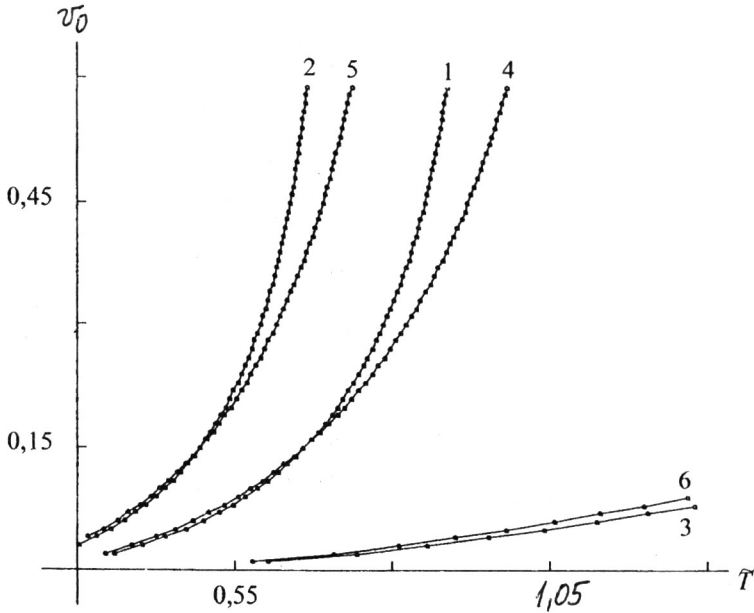
приведенного термического уравнения состояния расплава

$$\ln \frac{v_0^{z_c/2-1}}{s_0^{z_c/2}} - \frac{s_x^2 \tilde{E}}{\tilde{T}} - \frac{\tilde{p}}{\tilde{T}} = 0,$$

где f – доля гибких связей в цепи, $s_0 = 1 - s_x = z_c x \tilde{n}_0 / ((z_c - 2)x + 2 + z_c x \tilde{n}_0)$ – поверхностная доля вакантных ячеек, $v_0 = 1 - v_x = \tilde{n}_0 / (1 + \tilde{n}_0)$ – объемная доля вакантных ячеек. Получены также выражения для приведенной теплоемкости расплава $\tilde{c}_{p,L}$ и ее конформационной $\tilde{c}_L^{(\text{conf})}$ и межмолекулярной $\tilde{c}_L^{(\text{inter})}$ составляющей, приведенного коэффициента теплового расширения $\tilde{\alpha}_L$ и изотермической сжимаемости $\tilde{\beta}_L$. Анализ показывает, что вдоль линий плавления и стеклования $\tilde{\alpha}_L$ асимптотически уменьшается с увеличением \tilde{p} , что согласуется с экспериментальными данными. Увеличение z_c слабо влияет на $\tilde{c}_L^{(\text{inter})}$, но увеличение E_h сильно влияет на $\tilde{c}_L^{(\text{inter})}$, сдвигая линии зависимости $\tilde{c}_L^{(\text{inter})}(T)$ в область высоких температур. Увеличение \tilde{p} , как и ожидалось, ведет к уменьшению $\tilde{c}_L^{(\text{inter})}$.

Сравнение кривых 1 и 4, 2 и 5, 3 и 6 рисунка 1 показывает, что при низкой температуре (в области стеклования), величина z_c слабо влияет на зависимость $v_0(\tilde{T})$ и соответственно зависимость $V_L(T)$. Однако при высокой температуре (в области плавления), увеличение z_c приводит к уменьшению v_0 при $p = 0$ и увеличению v_0 при высоком \tilde{p} . Сравнение кривых 1 и 3, 4 и 6 показывает, что увеличение \tilde{p} , как и ожидалось, приводит к уменьшению v_0 . Зависимость $v_0(\tilde{T})$ при высоком \tilde{p} практически линейная, что согласуется с наблюдаемой на практике зависимостью $V_L(T)$. Сравнение кривых 1 и 2, 4 и 5 показывает, что уменьшение \tilde{E} приводит к увеличению v_0 . Таким образом,

приведенное уравнение состояния адекватно описывает поведение полимерного расплава под давлением.



$x = 1000$. 1 - $z_c = 4$, $\tilde{E} = 1$, $\tilde{p} = 0$; 2 - $z_c = 4$, $\tilde{E} = 0,75$, $\tilde{p} = 0$; 3 - $z_c = 4$, $\tilde{E} = 1$, $\tilde{p} = 1$; 4 - $z_c = 6$, $\tilde{E} = 1$, $\tilde{p} = 0$; 5 - $z_c = 6$, $\tilde{E} = 0,75$, $\tilde{p} = 0$; 6 - $z_c = 6$, $\tilde{E} = 1$, $\tilde{p} = 1$.

Рисунок 1- Зависимость объемной доли вакантных ячеек от температуры

Во второй главе также рассмотрена решеточная модель кристаллического состояния полимера, согласно которой вдоль линии плавления выполняются следующие условия: макромолекулы уложены параллельно друг другу; концы цепей находятся в одной плоскости; доля гибких связей в цепи равна нулю; звенья неподвижны и находятся в центре соответствующей ячейки; число вакантных узлов равно нулю; координационное число кристаллической решетки z_c и объем ячейки v_s постоянны. Число звеньев в цепи x настолько велико, что поверхностной энергией можно пренебречь, а эффект обрыва цепи равномерно распределен вдоль цепи.

Согласно литературным данным уменьшение объема кристаллических

полимеров вдоль линии плавления при давлении две-три тысячи атмосфер не превышает 6...10 % по отношению к объему при атмосферном давлении. Поэтому, по крайней мере, в первом приближении пренебрежение изменением объема твердой фазы вдоль линии плавления является допустимым. В указанном приближении объем кристалла на линии плавления равен

$$V_S = v_S x n_x,$$

приведенная энтальпия

$$\bar{H}_S = \frac{H_S}{x n_x \Delta \epsilon} = \frac{(x-3)\epsilon_1}{x \Delta \epsilon} + \bar{p},$$

приведенная энергия Гиббса

$$\bar{G}_S = \frac{G_S}{x n_x \Delta \epsilon} = \frac{(x-3)\epsilon_1}{x \Delta \epsilon} + \bar{p},$$

конфигурационная энтропия S_S , коэффициент теплового расширения α_S и коэффициент изотермической сжимаемости β_S кристалла равен нулю.

В третьей главе рассмотрена термодинамика плавления полимеров без учета колебаний в случае $v_L = v_S = v = \text{const}$ и равенства координационного числа решетки в расплаве и кристалле. Точка плавления определяется из условия равенства свободной энергии Гиббса, давления и температуры расплава и кристалла. Изменение объема при плавлении

$$\Delta V_m = v n_0.$$

Приведенные (безразмерные) термодинамические функции плавления зависят от приведенного изменения объема при плавлении $\Delta \bar{V}_m = \Delta V_m / V_S = \bar{n}_0$ и приведенной температуры плавления $\bar{T}_m = k T_m / \Delta \epsilon$ и имеют вид:

приведенная энтальпия плавления

$$\Delta \bar{H}_m = \frac{\Delta H_m}{x n_x \Delta \epsilon} = \frac{(x-3)}{x} f + (\bar{\epsilon}_{S_x} + \bar{p}) \Delta \bar{V}_m,$$

приведенная конформационная энтальпия плавления

$$\Delta \bar{H}_m(f) = \frac{f n_x (x-3) \Delta \epsilon}{x n_x \Delta \epsilon} = \frac{x-3}{x} f,$$

приведенная межмолекулярная энтальпия плавления

$$\Delta \bar{H}_m(n_0) = (\bar{E}s_x + \bar{p})\Delta \bar{V}_m,$$

приведенная энтропия плавления

$$\Delta \bar{S}_m = \frac{\Delta \bar{H}_m}{\bar{T}_m} = \frac{1}{\bar{T}_m} \left(\frac{x-3}{x} f + (\bar{E}s_x + \bar{p})\Delta \bar{V}_m \right),$$

приведенная конформационная энтропия плавления

$$\Delta \bar{S}_m(f) = \frac{\Delta \bar{H}_m(f)}{\bar{T}_m} = \frac{1}{\bar{T}_m} \frac{(x-3)f}{x},$$

приведенная межмолекулярная энтропия плавления

$$\Delta \bar{S}_m(n_0) = \frac{1}{\bar{T}_m} \left(\frac{\bar{E}((z_c - 2)x + 2)}{(z_c - 2)x + 2 + z_c x \Delta \bar{V}_m} + \bar{p} \right) \Delta \bar{V}_m.$$

Приведенное уравнение химического равновесия имеет вид

$$\begin{aligned} \bar{G}_L - \bar{G}_S = \frac{G_L - G_S}{x n_x \Delta \varepsilon} = (\bar{E}s_x + \bar{p})\Delta \bar{V}_m - \bar{T}_m \left(-\Delta \bar{V}_m \ln s_0 + \frac{z_c - 2}{2} (1 + \Delta \bar{V}_m) \ln \frac{v_0}{s_0} + \right. \\ \left. + \frac{1}{x} \ln \frac{((z_c - 2)x + 2)(z_c - 1)}{2s_x} + \frac{x-3}{x} \ln(1 + (z_v - 2)\exp(-1/\bar{T}_m)) \right) = 0, \end{aligned}$$

приведенное термическое уравнение состояния расплава имеет вид

$$\bar{T}_m \left(\frac{z_c - 2}{2} \ln \frac{v_0}{s_0} - \ln s_0 \right) - \bar{E}s_x^2 - \bar{p} = 0,$$

доля гибких связей в расплаве

$$f = \frac{(z_v - 2)\exp(-1/\bar{T})}{1 + (z_v - 2)\exp(-1/\bar{T})},$$

приведенный скачок коэффициента теплового расширения при плавлении

$$\Delta \bar{\alpha}_{p,m} = \Delta \alpha_{p,m} \frac{\Delta \varepsilon}{k} = \frac{v_0}{\bar{T}_m^2} \frac{z_c s_x}{2} \frac{\bar{E}s_x^2 + \bar{p}}{2\bar{E}s_x^2 s_0 - (z_c - 2)v_x},$$

изменение теплоемкости при плавлении при постоянном давлении

$$\Delta \bar{c}_{p,m} = \frac{\Delta c_{p,m}}{k x n_x} = \Delta \bar{c}_p(n_0) + \Delta \bar{c}_p(f) =$$

$$= \frac{v_0}{v_x} \frac{(\bar{E}s_x^2 + \bar{p})/\bar{T}_m}{z_c s_x/2 - 2\bar{E}s_x^2 s_0/\bar{T}_m - (z_c - 2)v_x/2} + \frac{x-3}{x} f(1-f) \left(\frac{1}{\bar{T}_m} \right)^2.$$

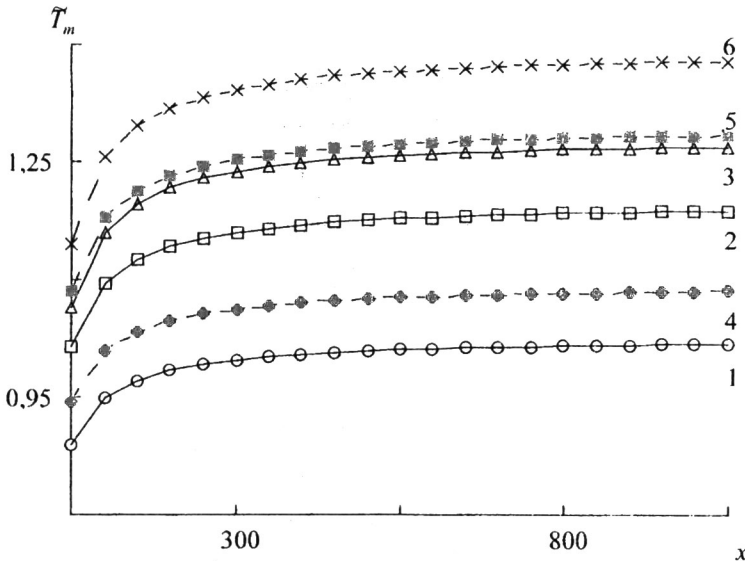
изменение конформационной теплоемкости при плавлении

$$\Delta \bar{c}_{p,m}(f) = \frac{\Delta c_p(f)}{kx n_x} = \frac{x-3}{x} f(1-f) \left(\frac{1}{\bar{T}_m} \right)^2,$$

изменение межмолекулярной теплоемкости при плавлении

$$\Delta \bar{c}_{p,m}(n_0) = \frac{\Delta c_p(n_0)}{kx n_x} = \frac{v_0}{v_x} \frac{(\bar{E}s_x^2 + \bar{p})/\bar{T}_m}{z_c s_x/2 - 2\bar{E}s_x^2 s_0/\bar{T}_m - (z_c - 2)v_x/2},$$

Расчёты показывают, что \bar{T}_m асимптотически повышается с увеличением x (рисунок 2), причём при $x = 100 \dots 300$ наблюдается изменение хода кривой зависимости $\bar{T}_m(x)$, что согласуется с экспериментальными данными.



$z_v = 4$. 1 - $\bar{E} = 1,25$, $z_c = 4$; 2 - $\bar{E} = 1,25$, $z_c = 6$; 3 - $\bar{E} = 1,25$, $z_c = 8$; 4 - $\bar{E} = 1,5$, $z_c = 4$; 5 - $\bar{E} = 1,5$, $z_c = 6$; 6 - $\bar{E} = 1,5$, $z_c = 8$.

Рисунок 2

Использование универсального параметра $z = z_c = z_v$ также приводит к асимптотической зависимости $\bar{T}_m(x)$. Сравнение кривых соответственно 1, 2,

3 и 4, 5, 6 рисунка 2 показывает, что \tilde{T}_m растет с увеличением z_c и \tilde{E} .

Согласно Вундерлиху, по одним оценкам *транс*-конформация ПЭ стабильнее *гош*-конформации на $\Delta\epsilon_{\max} = 3,35$ кДж/моль, а по другим - на $\Delta\epsilon_{\min} = 2,26$ кДж/моль; при $p = 0$ равновесная $T_m \cong 414$ К. Следовательно, при $p = 0$ имеем $\tilde{T}_{m,\min} = RT_m / \Delta\epsilon_{\max} \cong 1,03$, что совпадает с асимптотической величиной линии 1 ($\tilde{E} = 1,25$) и близко к асимптотической величине линии 4 ($\tilde{E} = 1,5$). Тогда имеем $E_{h,\max} = \tilde{E}\Delta\epsilon_{\max} = 4,19$ кДж/моль. С другой стороны при $p = 0$ имеем $\tilde{T}_{m,\max} = RT_m / \Delta\epsilon_{\min} \cong 1,52$, что немного больше асимптотической величины линии 6, вычисленной при $\tilde{E} = 1,5$, $z_c = 8$. Тогда имеем $E_{h,\min} = \tilde{E}\Delta\epsilon_{\min} = 3,39$ кДж/моль. Согласно Банну энергия когезии ПЭ равна 680 кал/моль, т.е. примерно 2,85 кДж/моль, а согласно Вундерлиху, по одним данным энергия когезии кристаллического ПЭ равна 2000 кал/моль, т.е. примерно 8,36 кДж/моль, а по другим 4,18 кДж/моль. Учитывая разброс величин, согласие полученной нами величины E_h с литературными данными энергии когезии ПЭ можно считать удовлетворительным.

В случае $x \rightarrow \infty$ уравнения состояния и химического равновесия имеют соответственно вид

$$\begin{aligned} \tilde{T}_m = \tilde{E} \frac{\left(\frac{z_c - 2}{z_c - 2 + z_c \Delta\tilde{V}_m} \right)^2}{\frac{z_c - 2}{2} \ln \frac{z_c - 2 + z_c \Delta\tilde{V}_m}{(1 + \Delta\tilde{V}_m)z_c} + \ln \frac{z_c - 2 + z_c \Delta\tilde{V}_m}{z_c \Delta\tilde{V}_m}}, \\ \tilde{E} \left(\frac{z_c - 2}{z_c - 2 + z_c \Delta\tilde{V}_m} \right) \Delta\tilde{V}_m - \tilde{T}_m \left(\Delta\tilde{V}_m \ln \frac{z_c - 2 + z_c \Delta\tilde{V}_m}{z_c \Delta\tilde{V}_m} + \right. \\ \left. + \frac{z_c - 2}{2} (1 + \Delta\tilde{V}_m) \ln \frac{z_c - 2 + z_c \Delta\tilde{V}_m}{(1 + \Delta\tilde{V}_m)z_c} + \ln(1 + (z_v - 2)\exp(-1/\tilde{T}_m)) \right) = 0. \end{aligned}$$

Результаты расчета величины \tilde{T}_m в соответствии с этими уравнениями представлены в таблице 1, жирными линиями в которой выделены значения $\tilde{T}_m = 1,03 \dots 1,52$, согласующиеся с величиной \tilde{T}_m полиэтилена в случае $p = 0$.

Таблица 1 – Асимптотические величины \tilde{T}_m

| \tilde{E} | z_c | | | |
|-------------|--------|--------|--------|--------|
| | 4 | 6 | 8 | 12 |
| 1,00 | 0,9395 | 1,0874 | 1,1582 | 1,2274 |
| 1,25 | 1,0928 | 1,2040 | 1,2881 | 1,3707 |
| 1,50 | 1,0998 | 1,3029 | 1,4010 | 1,4977 |
| 1,75 | 1,1559 | 1,3883 | 1,5011 | 1,6121 |
| 2,00 | 1,2019 | 1,4632 | 1,5927 | 1,7165 |
| 2,25 | 1,2399 | 1,5295 | 1,6718 | 1,8126 |
| 2,50 | 1,2717 | 1,5885 | 1,7457 | 1,9017 |

Из таблицы 1 видно, что значительная часть значений \tilde{T}_m попадает в заданный интервал. Заметим, что при анализе термодинамики плавления кристаллических полимеров часто используется величина T_m^0 - температур плавления бесконечно большого кристалла T_m^0 , когда поверхностной энергией можно пренебречь. Предлагаемая теория дает возможность провести независимую оценку величины T_m^0 при известных величинах $\Delta\epsilon$ и E_h .

В диссертационной работе также был проанализирован такой аспект термодинамики плавления, как перегрев кристаллов, и предложен метод оценки его величины.

На рисунке 3 представлена литературная зависимость $T_m(x)$ в случае $p = 0$ парафинов C_nH_{2n+2} (кресты) и теоретическая зависимость $T_m(x)$ в случае $p = 0$, $z_v = z_c = 4$, $\tilde{E} = 1,25$ и $\Delta\epsilon = 3400$ Дж/моль (точки). Из рисунка видно хорошее согласие экспериментальных и теоретических данных.

Расчет величин $\Delta\tilde{H}_m$ и ее составляющих показал, что они увеличиваются с ростом x , что согласуется с экспериментальными данными. С ростом z_c величина $\Delta\tilde{H}_m$ увеличивается, а рост \tilde{E} приводит к понижению $\Delta\tilde{H}_m$. Анализ показывает, что величина $\Delta\tilde{H}_m(n_0)$ сравнима с величиной $\Delta\tilde{H}_m(f)$. Поэтому в случае $p = 0$ межмолекулярными взаимодействиями пренебрегать нельзя. С ростом z_c величина $\Delta\tilde{H}_m(f)$ и $\Delta\tilde{H}_m(n_0)$ повышается; с ростом

\tilde{E} величина $\Delta\tilde{H}_m(f)$ повышается, а $\Delta\tilde{H}_m(n_0)$ - уменьшается. В случае использования универсального параметра $z = z_c = z_v$ величина $\Delta\tilde{H}_m$ существенно меньше, чем в предыдущем случае; изменение величин z и \tilde{E} слабо влияет на $\Delta\tilde{H}_m$. Характер зависимости $\Delta\tilde{S}_m(x)$ подобен зависимости $\Delta\tilde{H}_m(x)$, но величина $\Delta\tilde{S}_m(f)$ уменьшается, а величина $\Delta\tilde{S}_m(n_0)$ повышается с увеличением x , причем $\Delta\tilde{S}_m(n_0)$ сопоставима по величине с $\Delta\tilde{S}_m(f)$.

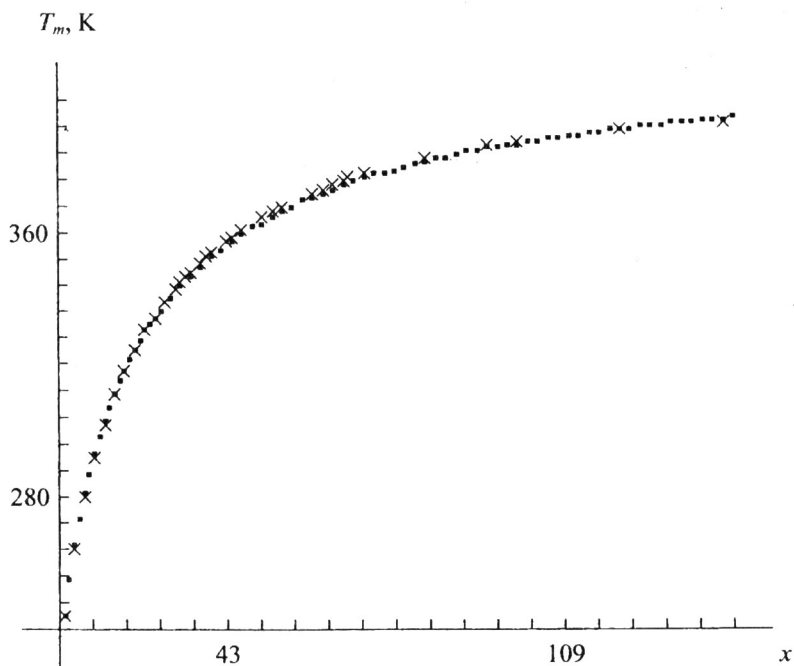


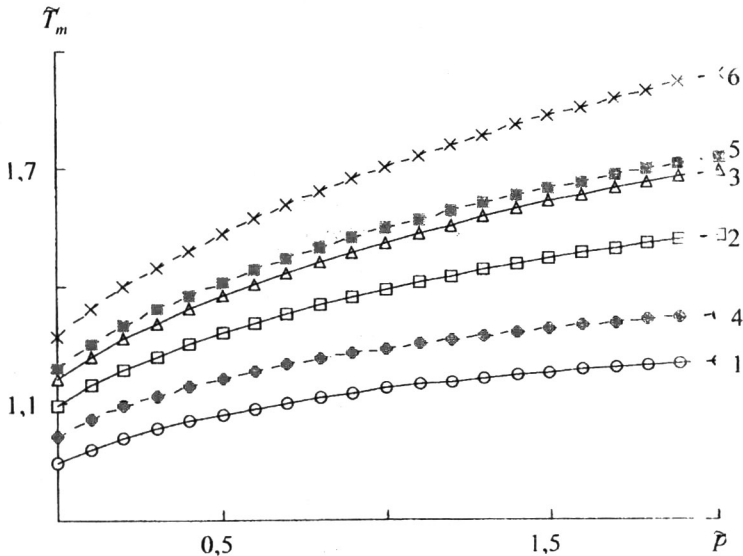
Рисунок 3

В случае углеводородов теоретические значения энтальпии плавления оказались на 20...50 % меньше экспериментальных. Так как для температуры плавления наблюдалось хорошее согласие экспериментальных и теоретических данных, расхождение этих данных для энтальпии и энтропии плавления может свидетельствовать о том, что в выражениях для энтальпии и энтропии расплава и кристалла отсутствует слагаемое, не учитываемое нашей моделью. Мы полагаем, что указанное расхождение может быть связано

с пренебрежением в рассматриваемой аппроксимации движения сегментов цепи и зависимости объема ячейки расплава и кристалла от \bar{p} .

Величина $\Delta \bar{V}_m$ асимптотически растет с увеличением \bar{p} . Мы не нашли в литературе систематических данных по зависимости $\Delta V_m(x)$, но, видимо, указанное поведение вполне закономерно. Косвенные данные для ПЭ при $p = 0$ подтверждают это заключение. С увеличением z_c величина $\Delta \bar{V}_m$ повышается, а с увеличением \bar{E} величина $\Delta \bar{V}_m$ уменьшается. Аналогичные результаты получаются в случае использования универсального параметра $\bar{z} = z_v = z_c$.

Расчеты показывают (рисунок 4), что \bar{T}_m асимптотически повышается с увеличением \bar{p} . Линия плавления полимера с высокой молекулярной массой (далее ММ) в широком интервале давлений практически параллельна линии плавления полимера с низкой молекулярной массой, что согласуется с экспериментальными данными по плавлению полимеров под давлением [1].



$z_v = 4$, $\bar{E} = 1,25$. 1 - $x = 100$, $z_c = 4$; 2 - $x = 100$, $z_c = 6$; 3 - $x = 100$, $z_c = 8$; 4 - $x = 1000$, $z_c = 4$; 5 - $x = 1000$, $z_c = 6$; 6 - $x = 1000$, $z_c = 8$.

Рисунок 4

На рисунке 5 показана экспериментальная зависимость $T_m(C_{60}) = f(p)$ (кружки) (Blankenhorn K. Differenzkalorimetrie (DSK) bei hohen Drücken. Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften der Universität Ulm, 1993), и теоретическая зависимость в случае: $z_c = 8$, $\tilde{E} = 1,6$, $\Delta\epsilon = 2550$ Дж/моль, $v = 7$ см³/моль (квадраты) и $z_c = 6,3$, $\tilde{E} = 1,6$, $\Delta\epsilon = 2660$ Дж/моль, $v = 9$ см³/моль (кресты). Из рисунка видно хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных. Хорошее согласие наблюдается и в случае высокой молекулярной массы.

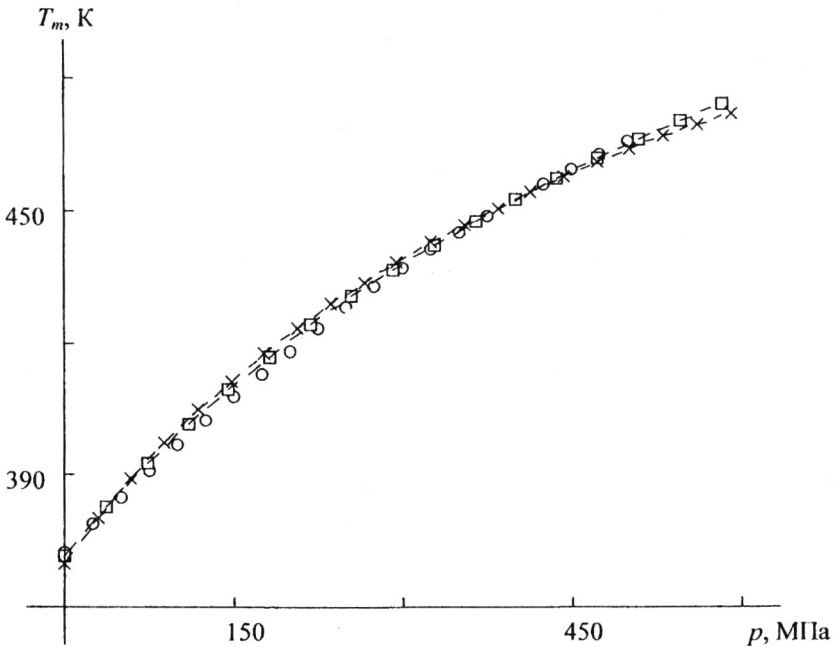


Рисунок 5

Действительно, рассмотрим таблицу 2, в которой представлены дилатометрические экспериментальные данные для ПЭ с $M_n = 70000$ (Dollhopf W. Druckdilatometrie an einigen n-Alkanen und Polymeren. Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften verliehen von der Universität Ulm. 1979). Образцы предварительно были закристаллизованы при давлении больше 400 МПа и имели исходную плотность 0,992

г/см³ и степень кристалличности 96 %. Линия плавления, построенная по данным таблицы 2, изображена на рисунке 6 (кружки). На этом же рисунке показана теоретическая линия плавления в случае $x = 5000$, $z_c = 6$, $\tilde{E} = 1,3$, $\Delta\epsilon = 2860$ Дж/моль, $v = 4,1$ см³/моль (квадраты), которая хорошо согласуется с экспериментальной кривой.

Таблица 2

| Давление, бар | T_m , К | dT/dp , К/кбар | ΔV_m , см ³ /г | ΔH , кДж/моль | ΔS , Дж/(моль·К) |
|------------------|--------------|---------------------|--------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 9 | 420 | 32,2 | 0,226 | 4,12 | 9,81 |
| 498 | 435 | 26,6 | 0,196 | 4,50 | 10,3 |
| 1075 | 449 | 23,8 | 0,174 | 4,59 | 10,2 |
| 1957 | 468 | 20,6 | 0,155 | 4,95 | 10,6 |
| 3326 | 493 | 18,4 | 0,130 | 5,43 | 11,0 |

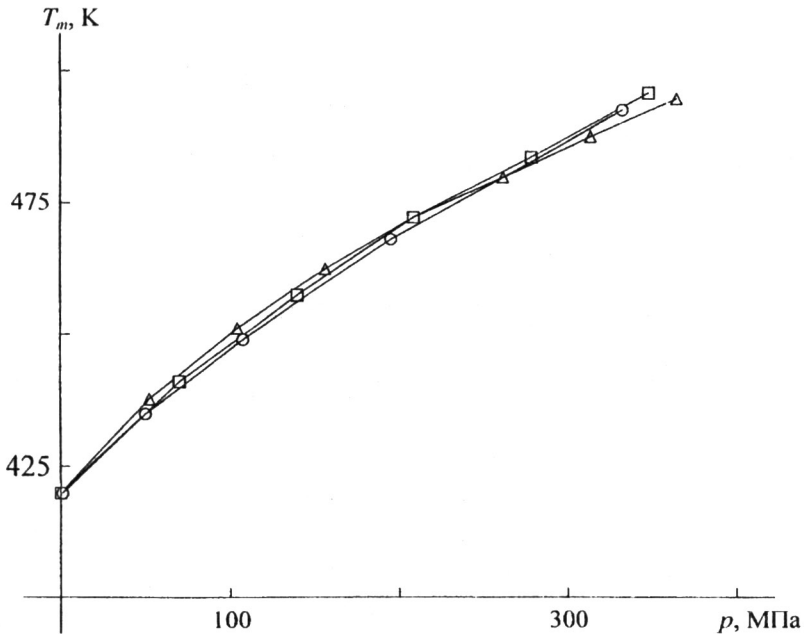


Рисунок 6

Отметим важное обстоятельство с точки зрения прогнозирования свойств полимеров под давлением. Пусть при некоторых величинах структурных параметров z_v , z_c и \tilde{E} получена теоретическая зависимость

$T_m=f(x)$ при $p=0$, которая согласуется с экспериментальными данными. Оказывается, что теоретическая зависимость $T_m=f(p)$ при заданной величине x , рассчитанная с помощью тех же самых величин z_v , z_c и \tilde{E} , также согласуется с экспериментальными данными. Это видно из рассмотрения теоретической линии плавления (рисунок 6, треугольники) в случае $x=5000$ и величинах параметров $z_c=4$, $\tilde{E}=1,25$, $\Delta\epsilon=3400$ Дж/моль, $v=6,5$ см³/моль, при которых наблюдалось хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными величинами T_m в случае низкомолекулярных парафинов при $p=0$. Из рисунка видно хорошее согласие и в случае высокого давления.

Снижение темпа роста T_m с повышением p дает основание для предположения о существовании точки максимума на линии плавления. В этом случае уравнение химического равновесия принимает вид

$$T_m \left(\frac{z_c - 2}{2} \ln \frac{(z_c - 2)x + 2}{xz_c} + \frac{1}{x} \ln \frac{((z_c - 2)x + 2)(z_c - 1)}{2} + \frac{x - 3}{x} \ln \left(1 + (z_v - 2)e^{-\frac{\Delta\epsilon}{kT}} \right) \right) = 0.$$

Следовательно, температура в точке максимума равна

$$T_m(p \rightarrow \infty) = \frac{\Delta\epsilon}{k \ln \frac{z_v - 2}{\left((((z_c - 2)x + 2)/xz_c)^{(z_c - 2)/2} \left((((z_c - 2)x + 2)(z_c - 1)/2 \right)^{1/x} \right)^{\frac{x}{x-3} - 1}}}}.$$

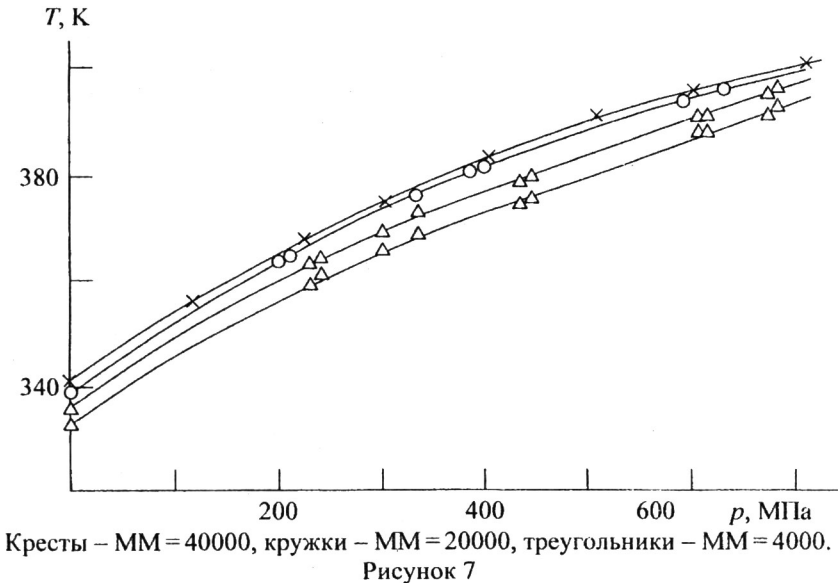
В случае бесконечно большого числа звеньев отсюда имеем

$$T_m(p \rightarrow \infty, x \rightarrow \infty) = \frac{\Delta\epsilon}{k \ln \left((z_v - 2) / \left((z_c / (z_c - 2))^{(z_c - 2)/2} - 1 \right) \right)}. \quad (4)$$

Согласно расчётам Волькенштейна в соответствии с теорией Флори для ПЭ при $p=0$ имеем $T_m=2400$ К. По нашему мнению расхождение экспериментальных и теоретических данных в первую очередь объясняется тем, что в теории Флори главную роль играют внутримолекулярные взаимодействия и пренебрегаются межмолекулярными. Вследствие этого отсутствует изменение объёма при плавлении, что соответствует точке максимума на линии плавления, а не плавлению при атмосферном давлении. В литературе имеются экспериментальные данные, согласно которым T_m ПЭВП при давлении 35000

атмосфер превысила 700 К, причём линия плавления проявляет асимптотическое поведение. Экстраполяция линии плавления на бесконечно большое давление даёт температуру гипотетического максимума 1100...1200 К, что много меньше T_m , рассчитанной по теории Флори. При $\Delta\epsilon = 806$ кал/моль из уравнения (4) имеем: если $z_c = 6$, то $T_m = 857$ К, если $z_c = 8$, то $T_m = 1066$ К, а если $z_c = 12$, то $T_m = 1363$ К, что удовлетворительно согласуется с величиной температуры максимума.

Предсказываемый теорией параллелизм линий плавления с различной молекулярной массой наблюдается как для гомополимеров, так и их смесей. Например, в наших исследованиях ПЭО с различной молекулярной массой и его смесей с ПММА при давлении до 700 МПа отчетливо наблюдалось это явление. Действительно, как видно из рисунка 7 величина разности между температурами плавления ПЭО различной молекулярной массы, определенная при $p=0$, мало меняется с увеличением p . Указанная особенность линий плавления позволяет прогнозировать их поведение при высоком давлении, исходя из теоретических или экспериментальных данных при $p = 0$.

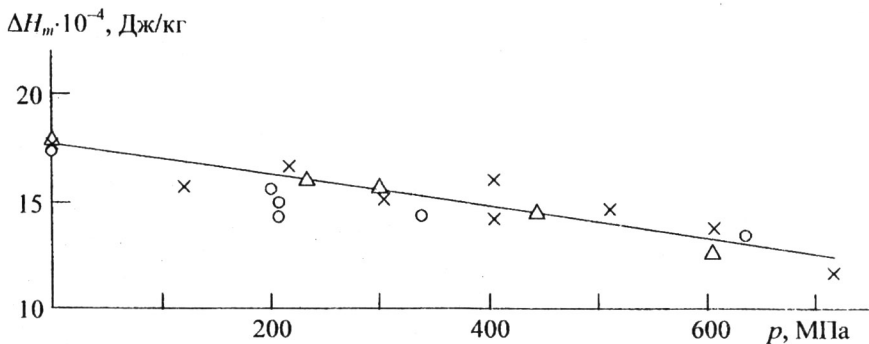


Расчеты показывают, что ΔH_m уменьшается с ростом \bar{p} . Чем больше MM и z_c , тем больше ΔH_m , увеличение \bar{E} понижает ΔH_m . Подобно линиям зависимости $\bar{T}_m(\bar{p})$, наблюдается параллелизм линий зависимости $\Delta H_m(\bar{p})$. В случае использования универсального параметра $z = z_c = z_v$ наблюдается аналогичное изменение величины ΔH_m .

При сравнении теоретических и экспериментальных данных (и особенно энтальпии и энтропии плавления) необходимо учитывать, что последние существенно зависят от метода исследования. Например, в случае использования метода дилатометрии, заметно отличаются данные, полученные на установках типа поршень-цилиндр и гидростатического типа. В свою очередь, данные, полученные методом ДТА или ДСК под давлением, могут отличаться от данных, полученных методом дилатометрии. Даже в случае полиэтилена, термодинамика плавления которого под давлением по сравнению с другими полимерами наиболее широко исследована, соответствующие данные отличаются друг от друга. Это обстоятельство явилось одной из причин того, что для сравнения теоретических и экспериментальных данных мы в основном использовали полиэтилен и его низкомолекулярные гомологи. Действительно, в случае ПЭО согласно одним экспериментальным данным энтальпия плавления повышается с увеличением давления, а согласно другим уменьшается. Наши исследования термодинамики плавления ПЭО методом ДТА показали, что ΔH_m уменьшается с увеличением давления (рисунок 8).

По нашему мнению, различие в данных, полученных методом дилатометрии, вызвано в первую очередь недостатками установок типа поршень-цилиндр, которые из-за своей относительной простоты наиболее часто применяются в случае дилатометрических измерений. Но на этих установках как правило хорошие результаты можно получить только при охлаждении расплава, так как при нагревании происходит резкое изменение силы трения. Практически не имеют недостатков дилатометрические установки гидростатического типа, в которых жидкая рабочая среда непосредственно воздейст-

вует на исследуемое вещество. Однако в этом случае возможно изменение точки плавления из-за воздействия рабочей среды на исследуемое вещество. Поэтому наиболее часто в качестве рабочей среды используется ртуть, что ввиду ее токсичности приводит к усложнению эксперимента.



Кресты — $MM=40000$, кружки — $MM=20000$, треугольники — $MM=4000$.

Рисунок 8 - Зависимость энтальпии плавления ПЭО от давления

Расчеты показывают, что $\Delta H_m(f)$ асимптотически увеличивается, а $\Delta H_m(n_0)$ уменьшается с увеличением p , что выглядит вполне разумным. Действительно, если T_m асимптотически увеличивается с ростом p , то это должно сопровождаться асимптотической зависимостью f и соответственно $\Delta H_m(f)$ от p . Так как вдоль линии плавления величина n_0 асимптотически уменьшается, то величина $\Delta H_m(n_0)$ должна уменьшаться. Расчеты показывают примерный параллелизм линий зависимости $\Delta H_m(f)$ и $\Delta H_m(n_0)$ от p при различной величине x . При малых p величина $\Delta H_m(n_0)$ сопоставима с величиной $\Delta H_m(f)$. Однако при высоких p основной вклад в энтальпию плавления дает $\Delta H_m(f)$. Похожее поведение наблюдается в случае использования универсального параметра $z = z_v = z_c$.

Влияние давления на энтропию плавления во многом похоже на влияние давления на энтальпию плавления. Как показывают расчеты, экспериментальная величина ΔS_m примерно на 40 % выше теоретической.

Согласно предсказаниям теории ΔV_m полимеров уменьшается с увели-

чением давления. Это предсказание теории находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

В четвертой главе рассмотрена термодинамика стеклования полимеров под давлением. За основу для теоретического анализа взята теория ГД, согласно которой стеклование полимеров связано с фазовым переходом второго рода, температура которого T_2 является нижним пределом температуры стеклования T_g и может быть достигнута при бесконечно медленном охлаждении полимерного расплава. Критерием перехода является равенство нулю конфигурационной энтропии полимерного расплава. В приведенных переменных это условие дает уравнение

$$-\bar{n}_0 \ln s_0 + \frac{z_c - 2}{2} (1 + \bar{n}_0) \ln \frac{v_0}{s_0} + \frac{1}{x} \ln \frac{((z_c - 2)x + 2)(z_c - 1)}{2s_x} + \\ + \frac{x - 3}{x} (f/\bar{T}_2 + \ln(1 + (z_v - 2)\exp(-1/\bar{T}_2))) = 0,$$

где $\bar{T}_2 = kT_2/\Delta\epsilon$ - приведенная температура фазового перехода второго рода, величина f определяется из уравнения

$$f = (z_v - 2)\exp(-1/\bar{T}_2)/(1 + (z_v - 2)\exp(-1/\bar{T}_2)),$$

а величина \bar{n}_0 определяется из уравнения

$$\bar{T}_2 ((z_c - 2)/2 \ln(v_0/s_0) - \ln s_0) - \bar{E}s_x^2 - \bar{p} = 0.$$

Конфигурационная энтропия стекла (при $T \leq T_2$) согласно теории равна нулю. В этом состоянии вдоль изобары f и n_0 не зависят от температуры, но вдоль изотермы величины f и n_0 меняются с давлением. Объем и энергия изменяются непрерывно при переходе; производные энтропии, объема и энергии изменяются скачкообразно, поэтому система испытывает фазовый переход второго рода по классификации Эренфеста, описываемый уравнением

$$dT_2/dp = T_2 V_2 \Delta\alpha_{p,2}/\Delta c_{p,2}.$$

Выражения для приведенных скачков коэффициента теплового расширения и теплоемкости при стекловании имеют вид

$$\Delta \bar{\alpha}_{p,2} = \frac{v_0}{\bar{T}_2^2} \frac{\bar{E}s_x^2 + \bar{p}}{z_c s_x / 2 - 2\bar{E}s_x^2 s_0 / \bar{T}_2 - (z_c - 2)v_x / 2},$$

$$\Delta \bar{\alpha}_{p,2} = \Delta \bar{\alpha}_{p,2}(n_0) + \Delta \bar{\alpha}_{p,2}(f) = \frac{v_0}{v_x} \frac{z_c s_x}{2} \frac{\bar{E}s_x^2 + \bar{p}}{\bar{T}_2} \frac{(f(1-f))^2}{\bar{T}_2^2} + \frac{x-3}{x} \frac{f(1-f)}{\bar{T}_2^2},$$

где $\Delta \bar{\alpha}_{p,2}(f) = (x-3)f(1-f)/x\bar{T}_2^2$ - изменение приведенной конформацион-

ной теплоемкости, $\Delta \bar{\alpha}_{p,2}(n_0) = \frac{v_0}{v_x} \frac{z_c s_x}{2} \frac{(\bar{E}s_x^2 + \bar{p})/\bar{T}_2^2}{\bar{E}s_x^2 s_0 / \bar{T}_2 - (z_c - 2)v_x / 2}$ - измене-

ние приведенной межмолекулярной теплоемкости. Теория ГД хорошо согласуется с экспериментальными данными при $p=0$. Однако ее предсказания по стеклованию при высоком давлении ограничивались асимптотической зависимостью $T_g(p)$, которая согласно теории должна наблюдаться при $p \geq 1$ ГПа. Исследования ПММА методом дилатометрии (в том числе и наши исследования ПММА - рисунок 9), и полиуретанового эластомера "Solithane-113" методом ДТА подтвердили это предсказание. Оказалось, что при $p \geq 500$ МПа температура стеклования ПММА и "Solithane-113" практически постоянна.

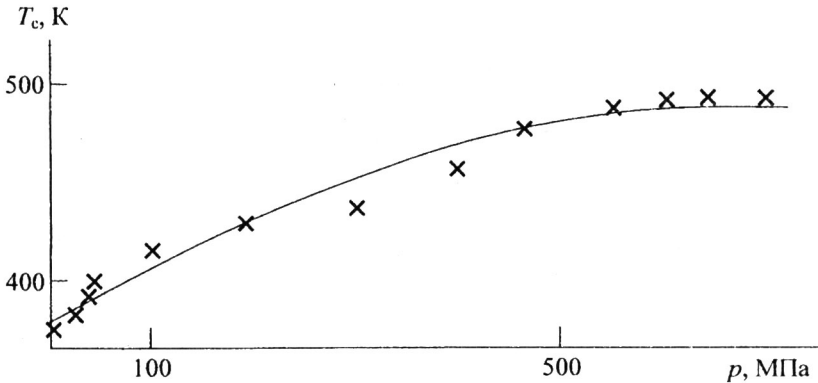


Рисунок 9

На рисунке 10 приведены зависимости приведенной температуры стеклования $\bar{T}_g = kT_g/\Delta\epsilon$ от \bar{p} . При расчетах использовали соотношение $T_g/\bar{T}_2 \approx 1,3$, которое, как показывает анализ, является хорошим приближением,

если скорость нагрева и охлаждения составляет несколько градусов в минуту. Оказалось, что \tilde{T}_g асимптотически увеличивается с ростом \tilde{p} ; увеличение z_c и \tilde{E} также повышает \tilde{T}_g . Анализ показал, что асимптотическое поведение линий $T_g(p)$ должно наблюдаться при меньшем давлении, чем асимптотическое поведение линий $T_m(p)$. Следовательно, если асимптотическое поведение линий $T_g(p)$ должно наблюдаться при давлении не менее 5...10 кбар, то асимптотическое поведение линий $T_m(p)$ должно наблюдаться при давлении не менее 10...20 кбар. Поведение зависимости $T_m(p)$ для ПЭ, обсуждавшейся ранее, согласуется с этим выводом.

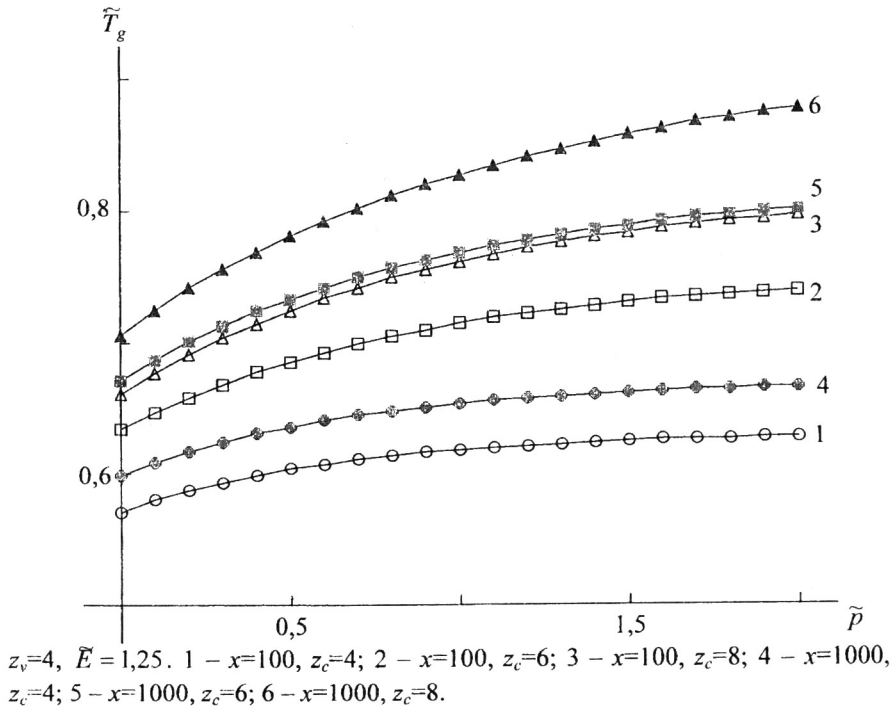


Рисунок 10

Расчеты показывают (рисунок 11), что отношение T_g/T_m асимптотически зависит от x , причем $T_g/T_m \cong 0,5...0,6$. Согласно эмпирическому правилу Бойера (R.F. Boyer, Rubber Chem. Technol., 1963, V36, N5, P.1303) при атмо-

сферном давлении в случае симметрических полимеров $T_g/T_m \approx 0,5$, а в случае несимметрических $T_g/T_m \approx 0,7$. В среднем $T_g/T_m \approx 0,6$, что хорошо согласуется с предсказанием теории.

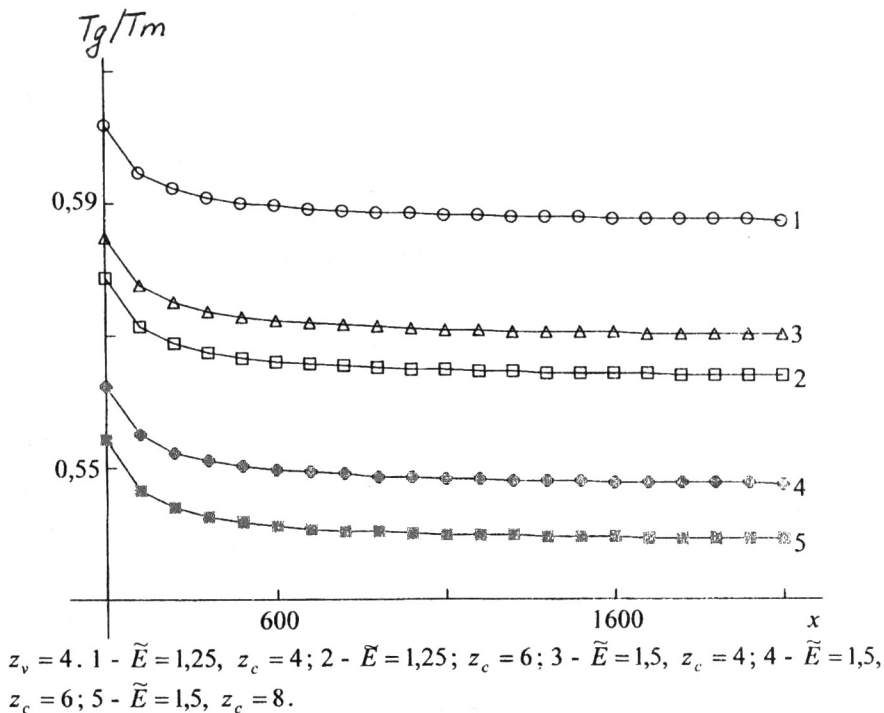
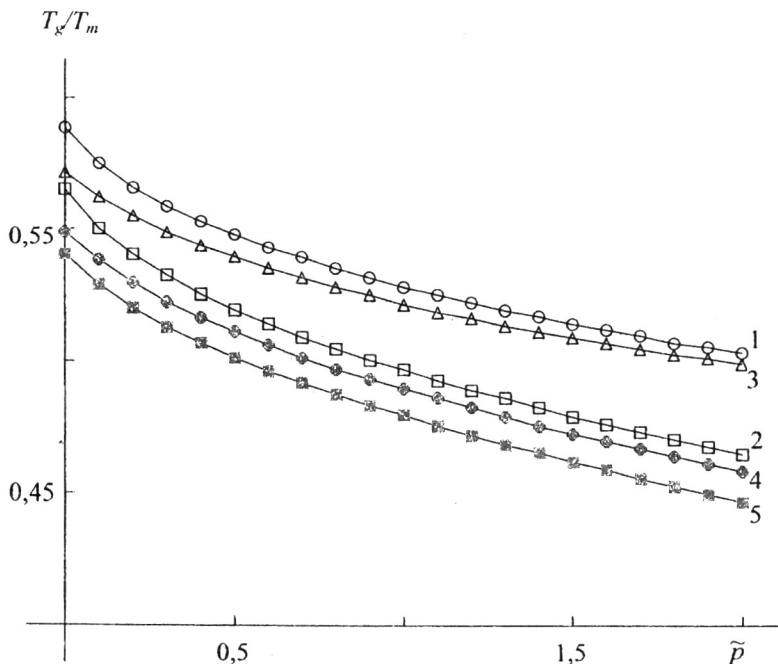


Рисунок 11

Примечательно, что отношение T_g/T_m уменьшается с ростом давления, так что разность температур $\Delta T = T_m - T_g$ увеличивается с ростом p (рисунок 12). Это обстоятельство приводит к парадоксальному выводу, что с увеличением давления скорость кристаллизации должна увеличиваться, поскольку она в сильной степени зависит от величины ΔT . Возможно, что расширение интервала температур (T_g, T_m) с увеличением p является одной из причин появления фазы высокого давления ПЭ.

Ранее было показано хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных T_m ПЭ при $p=0$, $x=5000$, $z_v=4$ в случае $z_c=6$, $\tilde{E}=1,3$,



$z_v = 4$, $x = 1000$; 1 - $\tilde{E} = 1,25$, $z_c = 4$, 2 - $\tilde{E} = 1,25$, $z_c = 6$, 3 - $\tilde{E} = 1,5$, $z_c = 4$, 4 - $\tilde{E} = 1,5$, $z_c = 6$, 5 - $\tilde{E} = 1,5$, $z_c = 8$.

Рисунок 12

$E_f = 2860$ Дж/моль и в случае $z_c = 4$, $\tilde{E} = 1,25$, $E_f = 3400$ Дж/моль. Тогда в первом случае имеем $T_g = 235$ К и $T_g/T_m = 0,560$, а во втором $T_g = 247$ К и $T_g/T_m = 0,587$. Согласно литературным данным, при $T_g(\text{ПЭ}) \approx 250$ К при $p = 0$. Таким образом, теоретические величины T_g и их отношение для ПЭ согласуются с экспериментальными данными.

Согласно нашим ДТА-данным по плавлению ПЭО с $M_n = 40000$ под давлением, полученным при скорости нагрева примерно 1,5 К/мин и данным стеклования ПЭО с $M_w = 5 \cdot 10^6$ под давлением, полученным из диэлектрических измерений α -перехода при частоте 1000 Гц (Wintersgill M.C., Fontanella J.J., Welcher P.J., J. Appl. Phys., 1985, V.58, N.8, P. 2875) имеем

$$T_m(p) = 339,8 + 0,141p - 1,04 \cdot 10^{-4} p^2 + 3,31 \cdot 10^{-8} p^3,$$

$$T_g(p) = 223,1 + 87,8 \cdot 10^{-3} p - 75,3 \cdot 10^{-6} p^2,$$

где T_m и T_g - в градусах Кельвина, давление p - в МПа. Расчеты показывают, что ΔT с ростом p величина увеличивается, что совпадает с предсказаниями теории. Так, при $p = 200$ МПа величина ΔT выросла примерно на 10 К по сравнению с величиной ΔT при $p = 0$. Отношение T_g/T_m слабо уменьшается с увеличением p , причем $T_m/T_g \cong 0,65$, так что согласие между теоретическими и экспериментальными данными можно рассматривать как вполне удовлетворительное.

Анализ показывает, что в случае $p, x \rightarrow \infty$ и $z_c = 4$ температура \tilde{T}_2 должна определяться из уравнения

$$\frac{z_c - 2}{2} \ln \frac{z_c - 2}{z_c} + \frac{2 \exp(-1/\tilde{T}_2)}{1 + 2 \exp(-1/\tilde{T}_2)} \cdot \frac{1}{\tilde{T}_2} + \ln(1 + 2 \exp(-1/\tilde{T}_2)) = 0.$$

Результаты численного решения этого уравнения представлены в таблице 3. В ней также приведены величины асимптотической \tilde{T}_m в случае $p, x \rightarrow \infty$, а также величины отношения \tilde{T}_2/\tilde{T}_m . Из таблицы видно, что с увеличением z_c асимптотические величины \tilde{T}_m и \tilde{T}_2 повышаются, но \tilde{T}_m в большей степени, чем \tilde{T}_2 , а отношение \tilde{T}_2/\tilde{T}_m уменьшается.

Таблица 3 - Асимптотические величины \tilde{T}_2 , \tilde{T}_m и \tilde{T}_2/\tilde{T}_m .

| z_c | 4 | 6 | 8 | 12 |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
| \tilde{T}_2 | 0,521 | 0,639 | 0,714 | 0,807 |
| \tilde{T}_m | 1,443 | 2,128 | 2,645 | 3,384 |
| \tilde{T}_2/\tilde{T}_m | 0,361 | 0,300 | 0,270 | 0,239 |

Из рисунка 9 следует, что асимптотическая T_g в случае ПММА равна примерно 485 К. Используя данные таблицы 3, при $z_c = 4$ имеем

$$\frac{\Delta \epsilon}{k} = \frac{T_2}{\tilde{T}_2} = \frac{T_g}{1,3 \tilde{T}_2} = \frac{485}{1,3 \cdot 0,521} \cong 715 \text{ К}.$$

Эта величина хорошо согласуется с литературной оценкой $\Delta \epsilon$, полученной

из теплофизических экспериментальных данных для ПММА при атмосферном давлении.

Расчеты показывают, что изоэнтропийные линии стеклования $T_g(x)$ при различных значениях координационного числа решетки и «замороженной» энтропии практически параллельны друг другу; чем больше «замороженная» энтропия, тем выше расположена соответствующая линия стеклования. Похожая картина наблюдается и в случае зависимости $T_g(p)$.

Рассмотрение наших и литературных данных показывает, что с повышением давления величина изменения коэффициента теплового расширения уменьшается, что согласуется с предсказаниями теории ГД.

В литературе отсутствуют надежные данные прямых измерений зависимости $\Delta c_{p,g}(p)$ на линии стеклования. Теоретический анализ с использованием экспериментальных данных асимптотической температуры стеклования ПММА показывает, что и в этом случае наблюдается хорошее согласие между экспериментальными данными и предсказаниями теории.

Из экспериментальных данных стеклования ПММА следует, что удельный объем $v_{уд}$ асимптотически уменьшается с увеличением давления, что согласуется с результатами теоретических расчетов. Примечательно, что давление, при котором начинает проявляться асимптотический характер зависимости $v_{уд}(p)$ согласуется с давлением, при котором начинает проявляться асимптотический характер зависимости $T_g(p)$.

В пятой главе рассмотрено влияние колебаний на pVT -свойства полимеров с использованием модели «гармонический осциллятор», в которой объем ячейки является переменной величиной, и межмолекулярного потенциала 6-12: $\epsilon = \epsilon^* ((r^*/r)^{12} - 2(r^*/r)^6)$. Предварительный анализ показал, что использование аппроксимаций, учитывающих колебательный характер сегментов цепи при постоянном объеме ячейки, не дает улучшения в описании термодинамики плавления и pVT -свойств кристаллов и расплавов, что и привело в конечном итоге к необходимости использования указанной модели.

В этой главе получены выражения, определяющие пределы применимости модели «гармонический осциллятор», рассмотрена классическая и квантовая гармоническая аппроксимация. Для этого дополнительно введены приведенные переменные: характеристическая температура $T^* = \Delta \epsilon / k$, характеристическая температура $T_\epsilon^* = \epsilon^* / k$, приведенная температура $\tilde{T}_\epsilon = T / T_\epsilon^*$, приведенная энергия $\tilde{\epsilon}^* = \epsilon^* / \Delta \epsilon$, характеристическое давление $p^* = \epsilon^* / v^*$, приведенное давление $\tilde{p} = p / p^* = p v^* / \epsilon^*$, приведенный объем ячейки кристалла $\tilde{v}_S = v_S / v^*$, характеристическая частота $\omega^* = \epsilon^* / \hbar$, приведенная частота

колебаний в кристалле $\tilde{\omega}_S = \frac{\omega_S}{\omega^*} = \frac{\omega_0}{\omega^*} \theta_S = \tilde{\omega}_0 \theta_S$. В этих соотношениях

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{2\epsilon^*}{m(\xi v^*)^{2/3}}}, \quad \theta_S = \tilde{v}_S^{-4/3} \sqrt{\frac{(z_c - 2)x + 2}{x} (A_1 \tilde{v}_S^{-2} - 2B_1)}, \quad m - \text{масса частицы, } \xi -$$

параметр, зависящий от z_c . Введен также параметр $\gamma_S = 4/3 + A_1 / (A_1 - 2B_1 \tilde{v}_S^2)$, имеющий смысл параметра Грюнайзена для кристалла. В случае квантовой аппроксимации введена приведенная квантовая энтальпия кристалла

$$H_S^{(\text{quant})} = \frac{H_S^{(\text{quant})}}{x n_x \Delta \epsilon} = \frac{((z_c - 2)x + 2) \tilde{\epsilon}^*}{2x} (A_0 \tilde{v}_S^{-4} - 2B_0 \tilde{v}_S^{-2}) + \frac{(x - 3) \tilde{\epsilon}_1}{x} + \tilde{p} \tilde{v}_S \tilde{\epsilon}^* + \\ + 3 \frac{c}{x} \tilde{\epsilon}^* \left(\frac{\tilde{\omega}_0 \theta_S}{2} + \frac{\tilde{\omega}_0 \theta_S}{\exp(\tilde{\omega}_0 \theta_S / \tilde{T}_\epsilon) - 1} \right),$$

приведенная квантовая энтропия кристалла

$$\tilde{S}_S^{(\text{quant})} = \frac{S_S^{(\text{quant})}}{k x n_x} = 3 \frac{c}{x} \left(\frac{\tilde{\omega}_0 \theta_S}{\tilde{T}_\epsilon} \frac{1}{\exp(\tilde{\omega}_0 \theta_S / \tilde{T}_\epsilon) - 1} - \ln(1 - \exp(-\tilde{\omega}_0 \theta_S / \tilde{T}_\epsilon)) \right),$$

приведенная квантовая свободная энергия Гиббса кристалла

$$G_S^{(\text{quant})} = \frac{G_S^{(\text{quant})}}{x n_x \Delta \epsilon} = \frac{((z_c - 2)x + 2) \tilde{\epsilon}^*}{2x} (A_0 \tilde{v}_S^{-4} - 2B_0 \tilde{v}_S^{-2}) + \frac{x - 3}{x} \tilde{\epsilon}_1 + \tilde{p} \tilde{v}_S \tilde{\epsilon}^* + \\ + 3 \frac{c}{x} \tilde{T} \left(\frac{\tilde{\omega}_0 \theta_S}{2 \tilde{T}_\epsilon} + \ln(1 - \exp(-\tilde{\omega}_0 \theta_S / \tilde{T}_\epsilon)) \right),$$

где обозначено $\tilde{\epsilon}_1 = \epsilon_1 / \Delta \epsilon$. Уравнение состояния кристалла в случае кванто-

вой аппроксимации можно записать в виде

$$\bar{p}\bar{v}_S = \frac{2((z_c - 2)x + 2)}{x} (A_0 \bar{v}_S^{-4} - B_0 \bar{v}_S^{-2}) + 3 \frac{c}{x} \left(\frac{\bar{\omega}_0 \theta_S}{2} + \frac{\bar{\omega}_0 \theta_S}{\exp(\bar{\omega}_0 \theta_S / \bar{T}_e) - 1} \right) \gamma_S.$$

В приведенных уравнениях A_0, B_0, A_1, B_1 – постоянные коэффициенты, зависящие от числа учитываемых координационных сфер (одна или три). В случае высоких температур все уравнения квантовой аппроксимации переходят в уравнения классической аппроксимации.

Введены также приведенный объем ячейки в расплаве $\bar{v}_L = v_L / v^*$, приведенная квантовая энтальпия расплава

$$\begin{aligned} \bar{H}_L = \frac{H_L}{xn_x \Delta \epsilon} = & \frac{((z_c - 2)x + 2)s_x \bar{\epsilon}^*}{2x} (A_0 \bar{v}_L^{-4} - 2B_0 \bar{v}_L^{-2}) + \\ & + \frac{(x-3)(\bar{\epsilon}_1 + f)}{x} + 3 \frac{c}{x} \bar{\epsilon}^* \left(\frac{\bar{\omega}_0 \theta_L}{2} + \frac{\bar{\omega}_0 \theta_L}{\exp(\bar{\omega}_0 \theta_L / \bar{T}) - 1} \right) + \frac{\bar{p}\bar{v}_L \bar{\epsilon}^*}{v_x}, \end{aligned}$$

приведенная квантовая энтропия расплава

$$\begin{aligned} \bar{S}_L = \frac{S_L}{kxn_x} = & -\frac{v_0}{v_x} \ln s_0 + \frac{z_c - 2}{2v_x} \ln \frac{v_0}{s_0} + \frac{1}{x} \ln \frac{((z_c - 2)x + 2)(z_c - 1)}{2s_x} + \\ & + \frac{x-3}{x} \left(\frac{f}{\bar{T}} + \ln \left(1 + (z_v - 2)e^{-\frac{1}{\bar{T}}} \right) \right) + 3 \frac{c}{x} \left(\frac{\bar{\omega}_0 \theta_L}{\bar{T}_e} - \frac{1}{e^{\frac{\bar{\omega}_0 \theta_L}{\bar{T}_e}} - 1} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\bar{\omega}_0 \theta_L}{\bar{T}_e}} \right) \right), \end{aligned}$$

приведенная квантовая свободная энергия Гиббса расплава

$$\begin{aligned} \bar{G}_L^{(quant)} = \frac{G_L^{(quant)}}{xn_x \Delta \epsilon} = & -\bar{T} \left\{ \frac{z_c - 2}{2v_x} \ln \frac{v_0}{s_0} - \frac{v_0}{v_x} \ln s_0 + \frac{1}{x} \ln \frac{((z_c - 2)x + 2)(z_c - 1)}{2s_x} + \right. \\ & + \frac{x-3}{x} \ln \left(1 + (z_v - 2) \exp \left(-\frac{1}{\bar{T}} \right) \right) - 3 \frac{c}{x} \left(\frac{\bar{\omega}_0 \theta_L}{2\bar{T}_e} + \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\bar{\omega}_0 \theta_L}{\bar{T}_e} \right) \right) \right) \Bigg\} + \\ & + \frac{((z_c - 2)x + 2)s_x \bar{\epsilon}^*}{2x} (A_0 \bar{v}_L^{-4} - 2B_0 \bar{v}_L^{-2}) + \frac{x-3}{x} \bar{\epsilon}_1 + \frac{\bar{p}\bar{v}_L \bar{\epsilon}^*}{v_x}. \end{aligned}$$

Уравнение состояния и уравнение для определения числа дырок в квантовом случае будут иметь вид

$$\widetilde{p}\widetilde{v}_L = \frac{2((z_c - 2)x + 2)v_x s_x}{x} (A_0 \widetilde{v}_L^{-4} - B_0 \widetilde{v}_L^{-2}) + 3 \frac{c}{x} v_x \left(\frac{\widetilde{\omega}_0 \theta_L}{2} + \frac{\widetilde{\omega}_0 \theta_L}{e^{\frac{\widetilde{\omega}_0 \theta_L}{T_\epsilon}} - 1} \right) \gamma_L,$$

$$\widetilde{p}\widetilde{v}_L = \widetilde{T}_\epsilon \ln \frac{v_0^{\frac{z_c-1}{2}}}{s_0^2} + \frac{s_x^2 z_c}{2} (A_0 \widetilde{v}_L^{-4} - 2B_0 \widetilde{v}_L^{-2}) + \frac{3c}{2x} v_x \frac{s_0}{v_0} \left(\frac{\widetilde{\omega}_0 \theta_L}{2} + \frac{\widetilde{\omega}_0 \theta_L}{e^{\frac{\widetilde{\omega}_0 \theta_L}{T_\epsilon}} - 1} \right),$$

$$\text{где } \theta_L = \widetilde{v}_L^{-4/3} \sqrt{\frac{((z_c - 2)x + 2)s_x}{x} (A_1 \widetilde{v}_L^{-2} - 2B_1)}, \quad \gamma_L = \frac{4}{3} + \frac{A_1}{A_1 - 2B_1 (v_L/v^*)^2}.$$

Квантовое уравнение химического равновесия имеет вид

$$\begin{aligned} & \widetilde{G}_L^{(\text{quant})} - \widetilde{G}_S^{(\text{quant})} = \\ & = T \left(\frac{v_0}{v_x} \ln s_0 - \frac{z_c - 2}{2v_x} \ln \frac{v_0}{s_0} - \frac{1}{x} \ln \frac{((z_c - 2)x + 2)(z_c - 1)}{2s_x} - \frac{x - 3}{x} \ln \left(1 + (z_v - 2)e^{-\frac{1}{T}} \right) \right) + \\ & + \frac{((z_c - 2)x + 2)\epsilon^*}{2x} (s_x (A_0 v_L^{-4} - 2B_0 v_L^{-2}) - (A_0 v_S^{-4} - 2B_0 v_S^{-2})) + \\ & + \frac{3c}{x} \left(\epsilon^* \frac{\widetilde{\omega}_0 (\theta_L - \theta_S)}{2} + T \ln \frac{1 - \exp(-\widetilde{\omega}_0 \theta_L / T_\epsilon)}{1 - \exp(-\widetilde{\omega}_0 \theta_S / T_\epsilon)} \right) + \widetilde{p}\epsilon^* \left(\frac{v_L}{v_x} - v_S \right) = 0, \end{aligned}$$

приведенная квантовая энтальпия плавления равна

$$\begin{aligned} \Delta \widetilde{H}^{(\text{quant})} &= \frac{\Delta H^{(\text{quant})}}{xn_s \Delta \epsilon} = \frac{((z_c - 2)x + 2)\epsilon^*}{2x} (s_x (A_0 \widetilde{v}_L^{-4} - 2B_0 \widetilde{v}_L^{-2}) - (A_0 \widetilde{v}_S^{-4} - 2B_0 \widetilde{v}_S^{-2})) + \\ &+ \frac{(x - 3)f}{x} + 3 \frac{c}{x} \epsilon^* \left(\frac{\widetilde{\omega}_0 (\theta_L - \theta_S)}{2} + \frac{\widetilde{\omega}_0 \theta_L}{e^{\frac{\widetilde{\omega}_0 \theta_L}{T_\epsilon}} - 1} - \frac{\widetilde{\omega}_0 \theta_S}{e^{\frac{\widetilde{\omega}_0 \theta_S}{T_\epsilon}} - 1} \right) + \widetilde{p}\epsilon^* \left(\frac{v_L}{v_x} - v_S \right). \end{aligned}$$

В случае высоких температур все уравнения квантовой аппроксимации переходят в уравнения классической аппроксимации. Увеличение z_c и учет влияния соседей, следующих за ближайшими, уменьшают V_S . С увеличением z_c или уменьшением коэффициента c , играющего роль числа внешних степеней свободы, увеличивается интервал температур, в котором наблюдается линейная зависимость $V_S(T)$.

На рисунке 13 представлены экспериментальные данные (кресты)

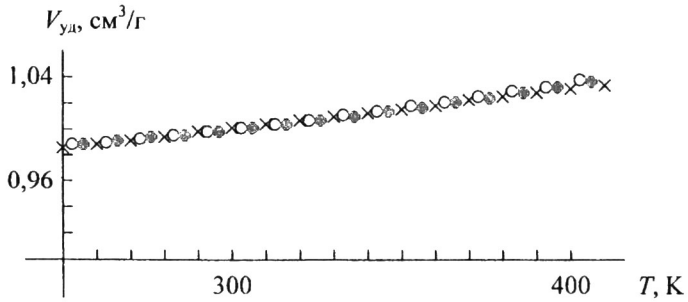


Рисунок 13 - Зависимость удельного объема ПЭ от температуры

зависимости удельного объема от температуры кристаллического ПЭ, полученные методом рентгеновской дифракции при $p=0$ (Swan P.R., J. Polymer Sci., 1960, V.42, N2, P.525). На этом же рисунке представлены результаты теоретических расчетов в квантовом случае зависимости $V_{уд}(T)$ кристалла при $p=0$ в случае $z_c=4$, $\epsilon^*/E_f=0,42$, $x=10000$, $c=350$, $E_f=3200$ Дж/моль, $V^*=14,35 \text{ см}^3/\text{моль}$, $M=14,03 \text{ г/моль}$, shells = 3 (светлые кружки), и в случае $z_c=12$, $\epsilon^*/E_f=1$, $x=10000$, $c=2600$, $E_f=3200$ Дж/моль, $V^*=13,16 \text{ см}^3/\text{моль}$, $M=14,03 \text{ г/моль}$, shells = 1 (темные кружки). Величина параметра shells соответствует числу учитываемых координационных сфер. Величины характеристического объема V^* были выбраны так, чтобы при комнатной температуре удельный объем был равен $1 \text{ см}^3/\text{г}$.

Из рисунка видно хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных. При этом в обоих случаях частота колебаний слабо уменьшалась с увеличением температуры и в среднем составила в первом случае $\bar{\nu}=35 \text{ 1/см}$, а во втором $\bar{\nu}=94 \text{ 1/см}$.

На рисунке 14 показаны экспериментальные данные для ПЭ (MM=70000), полученные методом дилатометрии с помощью установки типа поршень-цилиндр при нагреве со скоростью шесть градусов в час (Dollhopf W. Druckdilatometrie an einigen n-Alkanen und Polymeren. Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften verliehen von der Universität Ulm. 1979). На этом же рисунке показаны теорети-

ческие данные в квантовом случае, $z_c = 12$, $\epsilon^*/E_f = 0,8$, $x = 5000$, $c = 1400$, $E_f = 3600$ Дж/моль, $V^* = 13,35$ см³/моль, $M = 14,03$ г/моль, $shells = 1$ для давления $p=9$ бар (кружки), $p=498$ бар (квадраты), $p=1075$ бар (кресты), $p=1975$ бар (треугольники). Из рисунка видно хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных. Заметим, что структурные параметры в данном случае отличаются от использованных ранее при определении точки плавления.

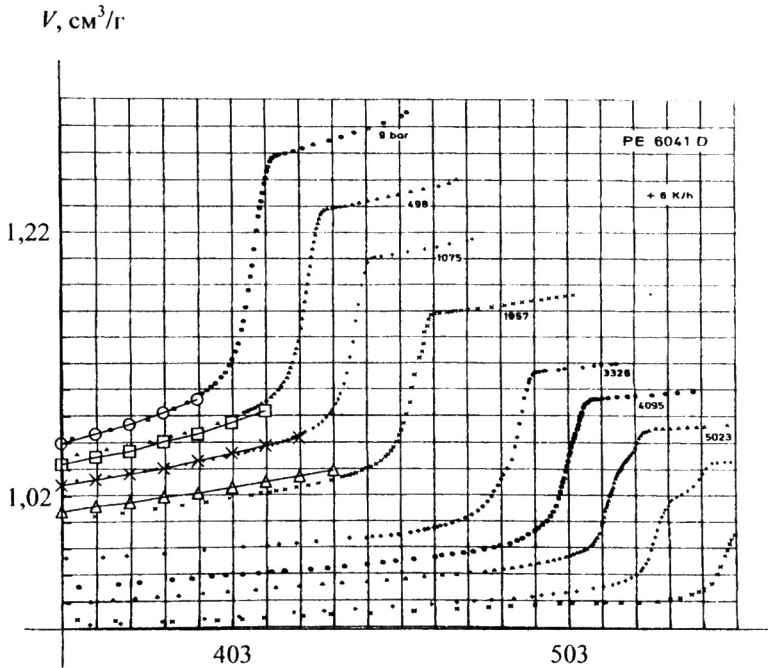


Рисунок 14

Расчеты показывают, что теоретические величины удельного объема расплава ПЭ хорошо согласуются с экспериментальными данными. Однако величины структурных параметров в случае расплава отличаются от величин параметров в случае кристалла. Возможно, что одной из причин такого расхождения является то, что в принятой модели не рассматривается возможность образования кластеров из двух, трех и большого числа дырок.

Заметим, что при понижении температуры расплава при некоторой определенной температуре, которая повышается с увеличением давления, доля свободного объема v_0 обращается в нуль. Это дало основание Симхе и Сомсинскому (Somsynsky T., Simha R., J. Applied Phys., 1971. V. 42, N. 12, P. 4545) утверждать, что стеклование полимеров связано с уменьшением доли свободного объема до некоторой критической величины при понижении температуры. Однако, на наш взгляд, такая точка зрения на природу стеклования является упрощенной, и стеклование полимеров должно происходить в соответствии с теорией ГД при обращении в нуль *конфигурационной энтропии* полимерной системы, которая зависит не только от доли свободного объема, но и от числа конформаций макромолекул.

В шестой главе рассмотрены методы исследования при высоком гидростатическом давлении - дифференциальный термический анализ и дилатометрия. Показано, что использование метода ДТА при высоком давлении имеет особенности, которые были учтены при проведении исследований: вес образцов, скорость нагрева, расположение термопар и т.д. Даны рекомендации по повышению чувствительности метода, рассмотрена конструкция ячейки, использованной для проведения исследований методом ДТА при давлении до 7000 атмосфер. Показано, что применение метода дилатометрии при высоком давлении имеет ряд особенностей, которые могут оказать существенное влияние на получаемые результаты: утечка исследуемого вещества в зазор между поршнем и цилиндром, трение между уплотняющими прокладками и образцом с одной стороны и стенками цилиндра с другой стороны и т.д. Рассмотрена конструкция дилатометра высокого давления, использованного при проведении исследований.

В этой главе также приведены результаты расчета напряженного состояния основного узла установки высокого давления – сосуда высокого давления – при одновременном воздействии высокого давления и температуры. Показано, что приведенные в литературе выражения для расчета эквивалент-

ных напряжений недостаточны для проведения всестороннего расчета и имеют ошибки. Поэтому были разработаны методы и диаграммы расчета эквивалентного напряжения, позволившие провести надлежащий расчет сосуда высокого давления на прочность.

Основные результаты и выводы

1) Анализ решеточной модели показал соответствие ее термодинамических свойств свойствам реальных полимерных систем в расплаве и кристаллическом состоянии.

2) Термодинамический анализ теории стеклования Гиббса-Димарцио показал ее применимость для описания стеклования не только при атмосферном, но и при высоком давлении.

3) Разработанная статистико-термодинамическая теория плавления полимеров позволила определить точку плавления полимеров при высоком давлении, ее зависимость от структурных параметров полимеров. Установлено, что теоретические закономерности изменения термодинамических функций плавления согласуются с экспериментальными данными.

4) Разработаны основы метода, позволяющего прогнозировать влияние высокого давления на термодинамику плавления и стеклования полимеров по экспериментальным данным при атмосферном давлении.

5) Установлено, что в случае плавления при атмосферном давлении влияние межмолекулярных взаимодействий на термодинамику плавления и стеклования полимеров сравнимо по величине с внутримолекулярными.

6) Теоретически установлена и экспериментально подтверждена закономерность отношения температуры стеклования к температуре плавления полимеров при атмосферном давлении. Установлено, что с увеличением молекулярной массы это отношение уменьшается.

7) Теоретически установлено и экспериментально подтверждено увеличение разности температур плавления и стеклования полимеров с увеличением давления.

8) Определены условия применения аппроксимации «гармонический осциллятор» для оценки термодинамических функций полимера в конденсированном состоянии. Установлено высокая степень корреляции теоретических и экспериментальных p/T -свойств полимеров.

9) Заложены основы единого подхода к описанию воздействия высокого давления на термодинамику плавления и стеклования полимеров.

Основное содержание диссертации отражено в публикациях

1. Скородумов В.Ф., Годовский Ю.К. Плавление полиэтиленоксида при повышенных давлениях // Высокомолек. соед. – 1985. – Т. Б27. – № 12. – С. 910-914.
2. Скородумов В.Ф., Годовский Ю.К. Плавление и кристаллизация полиэтиленоксида в смесях с полиметилметакрилатом при повышенных давлениях // Тез. докл. I Всесоюзной конференции “Смеси полимеров”. – Иваново, 1986. – С. 43-44.
3. Скородумов В.Ф., Годовский Ю.К. Плавление и кристаллизация полиэтиленоксида в смесях с полиметилметакрилатом при повышенных давлениях // Композиционные полимерные материалы. – 1987. – вып. 32. – С. 15-20.
4. Скородумов В.Ф., Годовский Ю.К. Плавление и стеклование одно- и двухкомпонентных полимерных систем при высоких давлениях (на примере ПЭО-ПММА) // Тез. докл. II Международной конференции МАРИВД “Высокие давления в науке и технике”. – Киев, 1987. – С. 116.
5. Скородумов В.Ф., Годовский Ю.К. Стеклование полиметилметакрилата при повышенных давлениях // Высокомолек. соед. – 1987. – Т. А29. – № 1. – С. 112-117.
6. Скородумов В.Ф. Влияние давления на стеклование полимеров // Тез. докл. Всесоюзного научно-технического семинара “Структурные превращения и релаксационные явления в некристаллических твёрдых телах”. – Львов, 1990. – С. 76.
7. Скородумов В.Ф., Годовский Ю.К. Влияние давления на совместимость в смесях полиэтиленоксид-полиметилметакрилат // Тез. докл. 2 Всесоюзной конференции “Смеси полимеров”. КХТИ. – Казань, 1990. – С. 17.
8. Скородумов В.Ф., Годовский Ю.К. Стеклование полимеров под высоким давлением // Мат. Международного семинара «Стеклообразное состояние: молекулярно-кинетический аспект». Часть I. – Владивосток: ДВО АН СССР, 1991. – С. 22-27.
9. Скородумов В.Ф., Годовский Ю.К. Стеклование полимеров под давлением (теплофизические аспекты) // Высокомолек. соед. – 1993. – Т. Б35. – № 4. – С. 214-228.
10. Скородумов В.Ф. Расчёт напряжений в толстостенном цилиндре с днищами // Кузнечно-штамповочное производство. – 1993. – № 10. – С. 20-22.

11. Скородумов В.Ф. Термодинамические аспекты стеклования под давлением // Журнал физической химии. – 1994. – Т. 68. – № 12. – С. 2254-2256.
12. Скородумов В.Ф. Расчёт напряжений контейнеров и цилиндров прессовых установок // Кузнечно-штамповочное производство. – 1995. – № 6. – С. 26-27.
13. Скородумов В.Ф. Расчёт напряжений в контейнерах кузнечно-прессовых машин с учетом влияния внутреннего давления и температуры // Кузнечно-штамповочное производство. – 1996. – № 11. – С. 31-32.
14. Скородумов В.Ф., Покровский Е.М., Сидоров О.В. Применение метода формования в твёрдом состоянии для получения конструкционных полимерных материалов // Тез. докл. Международной научно-технической конференции “Современные наукоёмкие технологии и перспективные материалы” (Прогресс-98). ИГТА. – Иваново, 1998. – С. 315-316.
15. Скородумов В.Ф., Покровский Е.М. Некоторые аспекты формования в твёрдом состоянии высокопрочных изделий из полиэтилена // Тез. докл. Международной научно-технической конференции “Современные наукоёмкие технологии и перспективные материалы” (Прогресс-98). ИГТА. – Иваново, 1998. – С. 316-317.
16. Сидоров О.В., Белоненко В.Н., Скородумов В.Ф., Шаблыгин М.В. Свойства сверхвысокомодульных волокон после воздействия высокого давления // Тез. докл. Международной научно-технической конференций “Современные наукоёмкие технологии и перспективные материалы” (Прогресс-98). ИГТА. – Иваново, 1998. – С. 317-318.
17. Скородумов В.Ф., Покровский Е.М. Пластическое деформирование стеклонаполненных полимеров // Тез. докл. Всероссийской научно-технической конференции “Современные технологии и оборудование текстильной промышленности” (Текстиль-1998). МГТУ им. А.Н.Косыгина. М.: 1998. – С. 174-175.
18. Сидоров О.В., Платонова И.В., Скородумов В.Ф. Сверхвысокомодульные волокна из полиэтилена после воздействия высокого давления // Тез. докл. Всероссийской научно-технической конференции “Современные технологии и оборудование текстильной промышленности” (Текстиль-1998). МГТУ им. А.Н.Косыгина. М.: 1998. – С. 217-218.
19. Покровский Е.М., Скородумов В.Ф. Пластическое деформирование стеклонаполненных полимеров // Химические волокна. – 1998. – № 6. – С. 28-29.
20. Скородумов В.Ф. Статистико-термодинамическая теория плавления полимеров. I. Модель // Сб. научн. тр. «Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение». Тверской гос. ун-т. – Тверь, 1999. – вып. 5. – С. 40-47.
21. Скородумов В.Ф. Статистико-термодинамическая теория плавления полимеров. II. Гомополимеры // Сб. научн. тр. «Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение». Тверской гос. ун-т. – Тверь, 1999. – вып. 5. – С. 48-51.

22. Скородумов В.Ф., Покровский Е.М. Объемная деформация смесей полиэтилен высокой плотности – полистирол // Тез. докл. Международной конференции “Композиционные материалы в промышленности” (СЛАВПОЛИКОМ-99). – Киев: АТМ Украины, 1999. – С. 166.
23. Покровский Е.М., Скородумов В.Ф. Твердофазное формование композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Тез. докл. Международной конференции “Композиционные материалы в промышленности” (СЛАВПОЛИКОМ-99). – Киев: АТМ Украины, 1999. – С. 140.
24. Скородумов В.Ф., Покровский Е.М. Разработка процесса изготовления силовых деталей из термопластов методом формования в твердом состоянии // Тез. докл. Международной научно-технической конференции “Актуальные проблемы науки, техники и экономики легкой промышленности”. МГУДТ. М.: 2000. – С. 72-73.
25. Скородумов В.Ф., Покровский Е.М. Формование в твердом состоянии, как одно из направлений создания конкурентоспособных технологий изготовления силовых деталей // Тез. докл. Международной научно-технической конференции “Актуальные проблемы науки, техники и экономики легкой промышленности”. МГУДТ. М.: 2000. – С. 73-74.
26. О.В. Сидоров, В.Н. Белоненко, В.Ф. Скородумов, Ю.Э. Беляев, И.В. Платонова. Влияние концентрации на фазовый переход в апротонных растворах жесткоцепного полимера при высоких давлениях // Тез. докл. Российской конференции “Фазовые превращения при высоких давлениях”. – Черногловка, 2000. – С. 14/4.
27. В.Ф. Скородумов. Термодинамика плавления полимеров под давлением // Тез. докл. Российской конференции “Фазовые превращения при высоких давлениях”. – Черногловка, 2000. – С. 14/5.
28. В.Ф. Скородумов, Е.М. Покровский, О.В. Сидоров. Некоторые аспекты термодинамики переходов в полимерах под давлением // Тез. докл. Российской конференции “Фазовые превращения при высоких давлениях”. – Черногловка, 2000. – С. У/29.
29. В.Ф. Скородумов О соотношении между температурами плавления и стеклования полимеров при высоких давлениях // Тез. докл. IX Национальной конференции по росту кристаллов. ИК РАН. – М., 2000. – С. 594.
30. В.Ф. Скородумов Некоторые аспекты статистической термодинамики переходов в полимерах под давлением // Тез. докл. внутривузовской научной конференции. МГТУ им. А.Н. Косыгина. – М., 2001. – С. 166-167.
31. Мотавкин А.В., Скородумов В.Ф., Покровский Е.М. Реологический анализ твердофазного формования и структура полимерных композитов // Высокомолек. соед. – 2002. – Т. А44. – № 12. – С. 2179-2188.
32. Скородумов В.Ф. Статистическая термодинамика переходов в полимерах // Сб. мат. VI международного научно-практического семинара «Физика волокнистых материалов». ИГТА. – Иваново, 2003. – С. 43-44.

33. Скородумов В.Ф. Определение температур плавления и стеклования полимеров в рамках единой статистико-термодинамической теории // Тез. докл. всероссийской научно-технической конференции "Современные технологии и оборудование текстильной промышленности" (ТЕКСТИЛЬ-2002). МГТУ им. А.Н.Косыгина. – М., 2003. – С. 144-145.
34. Скородумов В.Ф. Термодинамические свойства полимерных систем при сверхвысоких давлениях // Сб. мат. VII Международного научно-практического семинара «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX-2004)». ИГТА. – Иваново, 2004. – С. 77-78.
35. Кузнецов Ю.А., Скородумов В.Ф. Способ определения температур релаксационных переходов в полимерах // Патент на изобретение № 2234077. Зарегистрирован 10.08.2004.
36. Скородумов В.Ф. Статистическая термодинамика плавления полимеров при высоких давлениях // Тез. докл. III Международной конференции «Фазовые превращения при высоких давлениях». – Черноголовка, 2004. – С. О-34.
37. Скородумов В.Ф., Покровский Е.М., Мотавкин А.В. Термодинамика плавления полимеров при высоких давлениях // Химические волокна. – 2005. – № 1. – С. 29-32.
38. Скородумов В.Ф., Мотавкин А.В., Покровский Е.М. Определение температуры плавления и стеклования полимеров с помощью решеточной модели // Химические волокна. – 2005. – № 1. – С. 33-35.
39. Мотавкин А.В., Покровский Е.М., Скородумов В.Ф. Определение реологических параметров полимерных композитов // Высокомолек. соед. – 2005. – Т. А47. – № 9. – С. 1728-1734.
40. Скородумов В.Ф. Некоторые аспекты применения метода дифференциального термического анализа для исследования полимеров // Химические волокна. – 2006. – № 3. – С. 55-58.
41. Скородумов В.Ф. Некоторые аспекты влияния колебаний на термодинамику плавления полимеров под давлением // Тез. докл. Международной научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (ТЕКСТИЛЬ-2006). МГТУ им. А.Н. Косыгина. – М., 2006. – С. 176.
42. Томишко М.М., Демичева О.В., Данилов В.Д., Покровский Е.М., Скородумов В.Ф. Физико-механические свойства полимеров с многостенными углеродными нанотрубками // Сб. научн. тр. «Научная сессия МИФИ-2007». МИФИ. М., 2007. – Т. 9., – С. 195-196.
43. Скородумов В.Ф. Некоторые аспекты статистической термодинамики стеклования полимеров // Тез. докл. Международной научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (ТЕКСТИЛЬ-2007). МГТУ им. А.Н. Косыгина. – М., 2007. – С. 175-176.
44. Кузнецов Ю.А., Скородумов В.Ф. Определение температур релаксацион-

ных переходов в полимерах оптическим методом // Тез. докл. Международной научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (ТЕКСТИЛЬ-2007). МГТУ им. А.Н. Косыгина. – М., 2007. – С. 187-188.

45. Н.А.Плеханова, В.Ф.Скородумов. О применении ячеечной модели для расчета частот колебаний сегментов макромолекул // Тез. докл. Седьмой Всероссийской конференции «Текстиль XXI века». МГТУ им. А.Н. Косыгина. – М., 2008. – С. 46.

46. В.Ф.Скородумов, Н.А.Плеханова. К использованию ячеечной модели для расчета частоты колебаний молекул // Тез. докл. Международной научно-технической конференции «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности (Прогресс-2008)». ИГТА. – Иваново, – 2008. – Часть 1. – С. 242.

47. Скородумов В.Ф. О роли колебаний в статистической термодинамике плавления и стеклования полимеров // Тез. докл. Международной научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (ТЕКСТИЛЬ-2008). МГТУ им. А.Н. Косыгина. – М., 2008. – С. 207-208.

48. Скородумов В.Ф. Некоторые аспекты статистической термодинамики плавления и стеклования полимеров // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2009. – № 2с (315). – С. 18-21.

Подписано в печать 26.03.10 Формат бумаги 60х84/16
Бумага множ. Усл.печ.л. 3,0 Заказ 101 Тираж 140
ГОУВПО «МГТУ им. А.Н. Косыгина»,
119071, Москва, ул. Малая Калужская, 1

10-